



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la matière
Filière de Physique
Spécialité Physique Energétique et Energies Renouvelables

Réf. :

Présenté et soutenu par :

Toumi Rania
Karbiche Aicha

Le : 2021

L'effet des solvants sur les propriétés des couches minces du TiO_2 élaborées par spray pyrolyse ultrasonique

Jury :

M. Nouadji	MCA	Université Med Khidre-Biskra	Président
A. Attaf	Pr	Université Med Khidre-Biskra	Rapporteur
A. Bouhdjer	MCB	Université Batna 2	Co- Rapporteur
N. Haimani	MAA	Université Med Khidre-Biskra	Examineur

Année universitaire : 2020-2021



" اللَّهُمَّ اجْعَلْنَا مِمَّنْ
يَتَعَلَّمُ لِيَرْقَى وَلَا
تَجْعَلْنَا مِمَّنْ يَتَعَلَّمُ
لِيَشْقَى "



DEDICACE

Je dédie cet humble travail

A mes parents,

A mes frères,

A mes sœurs,

A mes familles,

A mes amis.

A mes collègues de Physique 2020-2021

Rania

اهداء

الهي لا يطيب الليل إلا بشكرك ولا يطيب النهار إلا بطاعتك ..ولا تطيب اللحظات إلا بذكرك ..ولا تطيب الآخرة إلا بعفوك ..ولا تطيب الجنة إلا برؤيتك الله جل جلاله

إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة ونصح الأمة ..إلى نبي الرحمة ونور العالمين

سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم

مرت قاطرة البحث بكثير من العوائق ومع ذلك حاولت إن أتخطاها بثبات بفضل من الله

إلى من كللها الله بالوقار ..إلى من علمتني العطاء بدون انتظار ..أرجو من الله أن يمد في عمرها لتري ثمارا قد حان قطافها بعد طول انتظار وستبقى كلماتي نجوم اهتدي به اليوم وفي الغد والى الأبد..

إلى ملاكي في الحياة.. إلى معنى الحب والى معنى الحنان والتفاني ..إلى بسمه الحياة وسر الوجود

إلى من كان دعائها سر نجاحي وحنانها بلسم جراحي إلى اعلي الحبابيب

أمي الحبيبة : حمزي سعدية

إلى روح أبى الزكية الطاهرة ..رحمه الله

عبد الحفيظ كريبش

إلى من أعطوني الدعم والتشجيع المستمر إلى من كانوا السر في وجودي إلى من امنوا بي وبقدراتي طوال مشواري الدراسي أخي وأخواتي الله يبارك فيهم : أيمن , حفيظة , إيمان

إلى من جعلتهم ايام الدراسة إخوة لي زملائي وزميلاتي في قسم الفيزياء مع تمنياتي لهم أطيب التمانى .وأخير أقدم تقاني الخاص وامتناني الوافر إلى كل من سعى جاهدا ومساهما بشكل مباشر وغير مباشر في تحقيق هذا الانجاز

العملي

عائشة

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je remercie "Allah le tout Puissant" de m'avoir aidé et donné la santé et
volonté pour arriver à ce stade.

Mes vifs remerciements, sont adressés à mon encadreur **Pr. Attaf Abdallah** pour ses
précieux conseils, ses orientations pertinentes et sa patience tout au long de la
réalisation de ce mémoire.

Je remercie très sincèrement, Madame **Malika Nouadji**, enseignante l'université de
Biskra qui m'a fait l'honneur de présider le jury.

Merci beaucoup monsieur **Adel Bouhdjer**, Professeur à l'université Batna2, il m'a
principalement encouragé à travers ses orientations et pour l'aide précieuse dans la
réalisation de Ce travail.

Mes remerciements les plus élogieux à madame **Nadjette Haimani**, Professeur à
l'université de Biskra, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner
mon travail.

Je remercie tout les enseignants **H.Saidi, O. Benkhetta, R.messemche, Y.
benkhetta**, qui ont contribué à ma formation, ainsi que tous les employés du
Département de Physique Energétique.

Je remercie tout particulièrement mes parents, pour leur encouragement et soutien
sur tout les Aspects, ainsi que toute ma famille.

Je n'oublie pas l'ensemble de mes amis mes proches et aussi mes collègues d'études.
A ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce modeste travail. un
grand Merci à vous tous.

SOMMAIRE

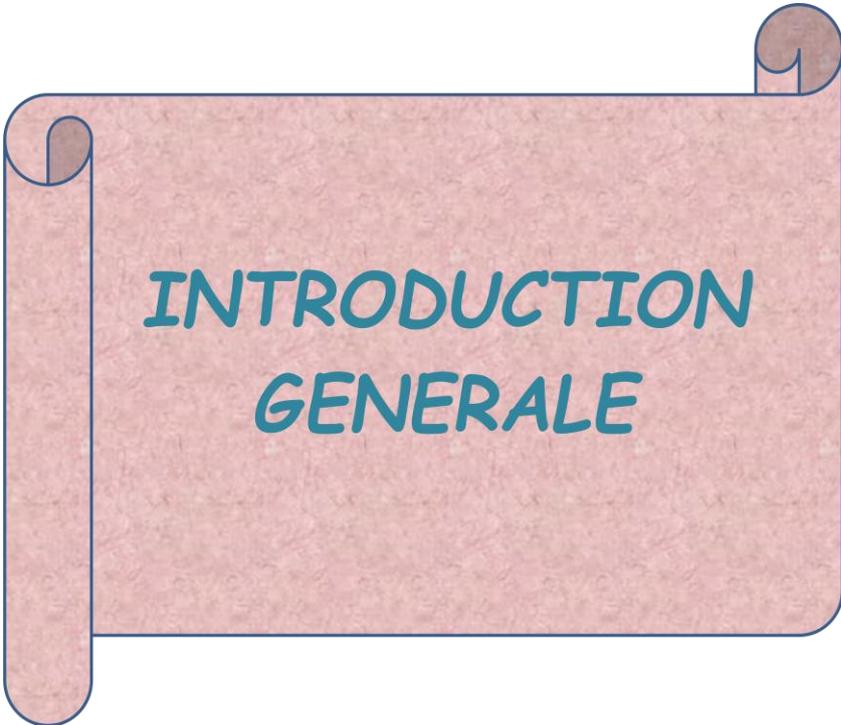
Dedicace.....	III
Remerciements.....	V
Sommaire.....	VI
Introduction générale.....	1
Chapitre I: Généralités sur le dioxyde de titane (TiO₂)	
I.1 Couche mince	3
I.1.1 Définition d'une couche mince	3
I.1.2 Mécanismes de croissance des couches minces	3
I.1.3 Classification des Modes de croissance	3
a) Type couche (appelé Frank-van der Merwe) :	3
b) Type îles (appelé Volmer-Weber) :	4
c) Type mixte (appelé Stranski-Krastanov) :	4
I.1.4 Procédure de dépôt des couches minces	4
I.2 les oxydes transparents conducteurs (OTC)	5
I.2.1 Définition d'un OTC	5
I.3 Le dioxyde de titane (TiO₂)	5
I.3.1 les propriétés du dioxyde de titane.....	6
I.3.1.1 propriétés cristallographiques	6
➤ La phase rutile.....	6
➤ La phase anatase	7
➤ La phase brookite.....	7
I.3.1.2 Propriétés électroniques.....	8

I.3.1.3 Propriétés optiques.....	9
I.3.2 Les applications de TiO ₂	9
I.3.2.1 Application dans le domaine l'optique	9
I.3.2.2 Applications photovoltaïques	10
I.3.2.3 Application photocatalytique du TiO ₂	10
 Chapitre II: <i>Technique de dépôt et méthodes de caractérisation des couches minces.</i>	
II.1 Techniques de dépôt des couches minces	14
II.1.1 La méthode Sol-gel.....	15
II.1.2 La méthode de spray pyrolyse	15
II.1.2.1 Définition	15
II.1.2.2 Modes d'atomisation.....	17
II.1.2.2.1 Spray pneumatique.....	17
II.1.2.2.2 Spray électrostatique.....	17
II.1.2.2.3 Spray ultrasonique.....	17
II.1.2.3 Modèles de dépôt par spray pyrolyse.....	18
II.1.2.3.1 Processus du dépôt par spray.....	18
II.1.2.3.1.a) Génération de l'aérosol.....	18
II.1.2.3.1.b) Transport de l'aérosol	18
II.1.2.3.1.c) Décomposition précurseurs.....	18
II.2 Méthodes de caractérisation des couches minces	20
II.2.1 Diffractométrie des rayons X (DRX)	20
II.2.2 La spectroscopie (UV-VISIBLE)	21
II.2.3 Microscope électronique à balayage (MEB)	22
II.2.3.1 L'analyse EDS	23
II.2.4 La technique de quatre points	23

Chapitre III: Préparation et caractérisation des couches minces de TiO₂.

III.1 Les solutions utilisées dans le dépôt	25
III.1.1 Le précurseur.....	25
III.1.2 Le catalyseur	25
III.1.3 Les solvants	26
III.2 Préparation de la solution de dépôt	26
III.3 Les substrats	26
III.3.1 Choix du substrat de dépôt	26
III.3.2 Nettoyage des substrats	27
III.4 Dépôt des couches minces	27
III.4.1 Choix de l'étude et des paramètres	27
III.4.2 Montage expérimentale	28
III.5 Test d'adhérence	30
III.6 L'effet du recuit	30
III.7 Méthodes de calcul des paramètres des couches minces TiO₂	31
III.7.1 Mesure structurale	31
III.7.1.1 La taille des grains (<i>D</i>)	31
III.7.1.2 La déformation	32
III.7.2 Mesures des propriétés optiques	32
III.7.2.1 L'épaisseur par méthode des franges d'interférences.....	32
III.7.2.2 L'énergie de gap	33
III.7.2.3 Le désordre (E_u).....	34
III.7.3 Mesures des propriétés électriques.....	35
III.8 Résultats et discussions	36
III.8.1 Influence du solvant et le traitement thermique (recuit) sur les propriétés structural	36

III.8.1.1 L'épaisseur et la vitesse de croissance	36
III.8.1.2 Diffraction des rayons X.....	38
III.8.1.3 Taille des grains.....	41
III.8.1.4 La déformation ϵ	43
III.8.2 Caractérisation optique.....	45
III.8.2.1 Spectres de transmittance	45
III.8.2.2 L'énergie de gap	46
III.8.2.3 L'énergie d'Urbach.....	47
III.8.3 Caractérisation morphologique	49
III.8.3.1 Caractérisation par spectroscopie en dispersion (EDS).....	51
III.8.4 Caractérisation électrique	54
Conclusion générale.....	57
Référence	60



**INTRODUCTION
GENERALE**

Les couches minces solides représentent une classe de matériaux qui suscite un intérêt tant du point de vue fondamental que technologique de plus en plus grandissant depuis le début des années 80. Elles peuvent être élaborées à partir de matériaux conducteurs, isolants, semi-conducteurs et polymères. L'épaisseur des films déposés sur des substrats peut varier d'un plan atomique (quelques Angströms) à plusieurs micromètres. Leurs propriétés physiques sont étroitement liées aux paramètres de dépôt [1].

Pendant les dernières années, les oxydes transparents conducteurs (OTC) étaient l'objet de très nombreux travaux de recherches. Parmi les OTC, on trouve l'oxyde de titane TiO_2 connu par ses propriétés intéressantes (grande stabilité chimique, indice de réfraction élevé et transparence dans le visible ...) que permettent de l'utiliser dans plusieurs applications: la photocatalyse, capture de gaz et les cellules solaires à colorant [2].

Le but de ce travail est la déposition des couches minces de TiO_2 avec différents solvants (Méthoxyethanol, Ethanol, Méthanol, Isopropanol) par la méthode spray pyrolyse ultrasonique. Pour cela on a réalisé une série d'échantillons sur les substrats du verre, pour améliorer certaines propriétés, nous allons recuire à 600°C pour ces échantillons préparés.

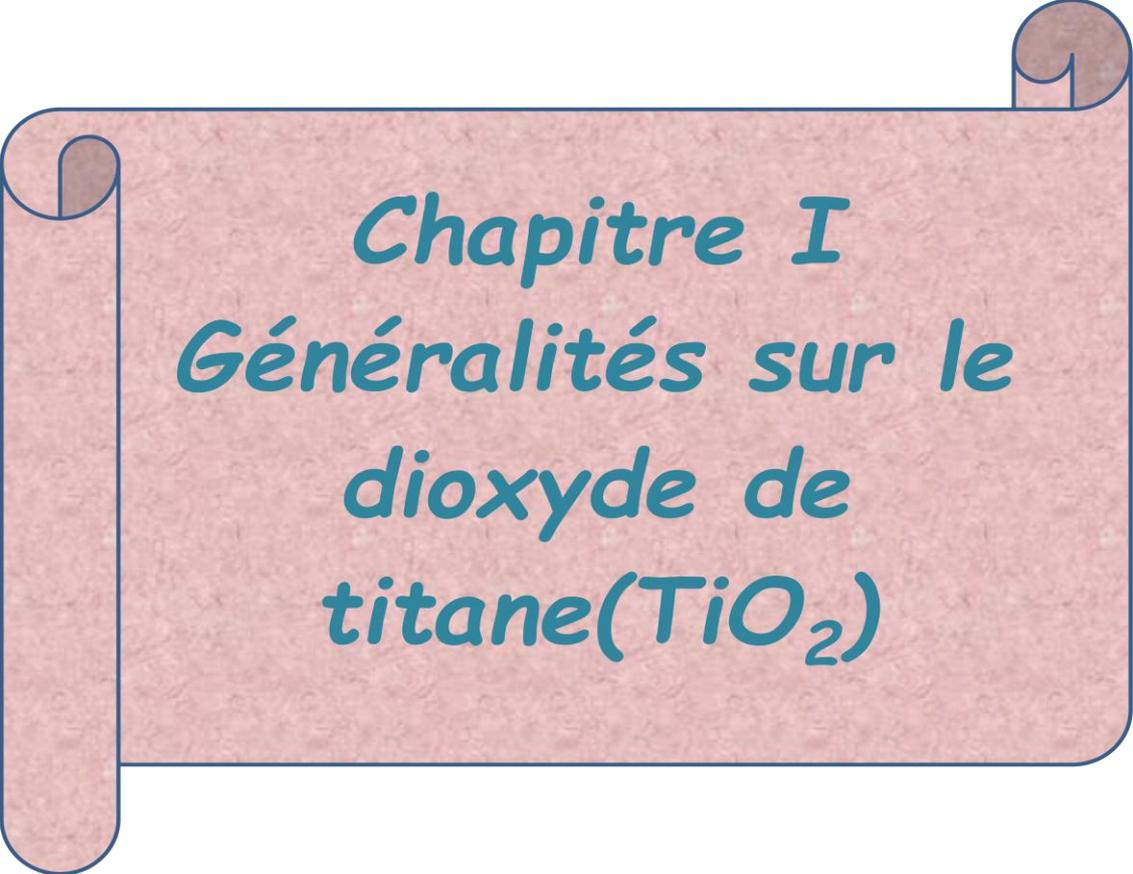
Ce travail est organisé en trois chapitres :

Le premier chapitre, est consacré à une recherche bibliographique sur les oxydes transparents conducteurs (OTC) et particulièrement sur les couches minces du dioxyde de Titane TiO_2 (propriétés cristallographique, électroniques et optique) avec quelques applications.

Le deuxième chapitre, expose quelques techniques de dépôts qui permettent d'obtenir des Couches dioxyde de titane. Ainsi que les différentes techniques de caractérisations utilisées dans ce travail tel que : la diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie UV-Visible, microscopie électronique à balayage et quatre point.

Le troisième chapitre, est consacré à la discussion et l'interprétation des résultats obtenues, caractérisation structurale, optique, électrique des couches minces élaborées.

Enfin, nous terminerons notre modeste travail par une conclusion générale et perspective.



Chapitre I
Généralités sur le
dioxyde de
titane(TiO_2)

Dans ce Chapitre, nous présentons une étude bibliographique sur les couches minces des oxydes Transparents Conducteurs en général. Dans un premier temps, une explication détaillée des couches minces. Puis dans un deuxième temps, la définition des oxydes transparents conducteurs. Parmi les oxydes transparents conducteurs en choisis dioxyde de Titane.

I.1 Couche mince

I.1.1 Définition d'une couche mince

Par principe, une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé 'substrat' dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte que cette faible distance entre les deux surfaces limites reste de l'ordre du μm , ce qui confère à la couche la quasi bidimensionnalité, ce qui entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [1].

différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couche mince est en effet liée au fait que, dans l'état massif, on néglige, généralement le rôle des limites dans les propriétés, tandis que, dans une couche mince, ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui peuvent être prépondérants [2].

I.1.2 Mécanismes de croissance des couches minces

Dans un grand nombre de techniques de dépôt, la croissance de la couche mince se fait atome par atome (ou molécule par molécule). La formation de la couche se divise alors en quatre étapes [3].

1. La condensation.
2. La nucléation.
3. La coalescence.
4. La croissance.

I.1.3 Classification des Modes de croissance

On distingue 3 modes de croissance :

a) Type couche (appelé Frank-van der Merwe) :

Ce mode de croissance a lieu lorsque l'interaction adatome-substrat est très forte (2D ou couche par couche), se qui induit la condensation des espèces; puis la formation d'une monocouche figure (I.1.a).

b) Type îles (appelé Volmer-Weber) :

Dans ce mode de croissance (3D ou multicouches), de petits amas nucléent directement sur la surface du substrat et croissent en îlots sur celle-ci figure (I.1.b).

c) Type mixte (appelé Stranski-Krastanov) :

Ce mode de croissance est un cas intermédiaire entre les deux types précédent figure (I.1.c) [4].

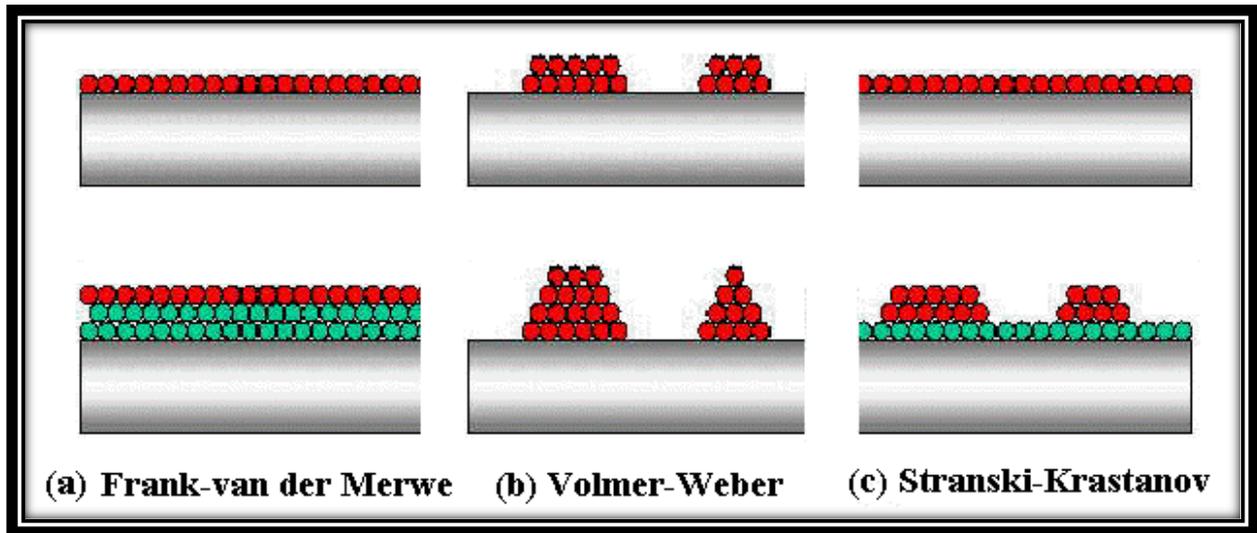


Figure I.1 : Modes de croissance des couches minces [5]

I.1.4 Procédure de dépôt des couches minces

Tous les procédés de déposition des couches minces contiennent quatre étapes successives figure (I.2).

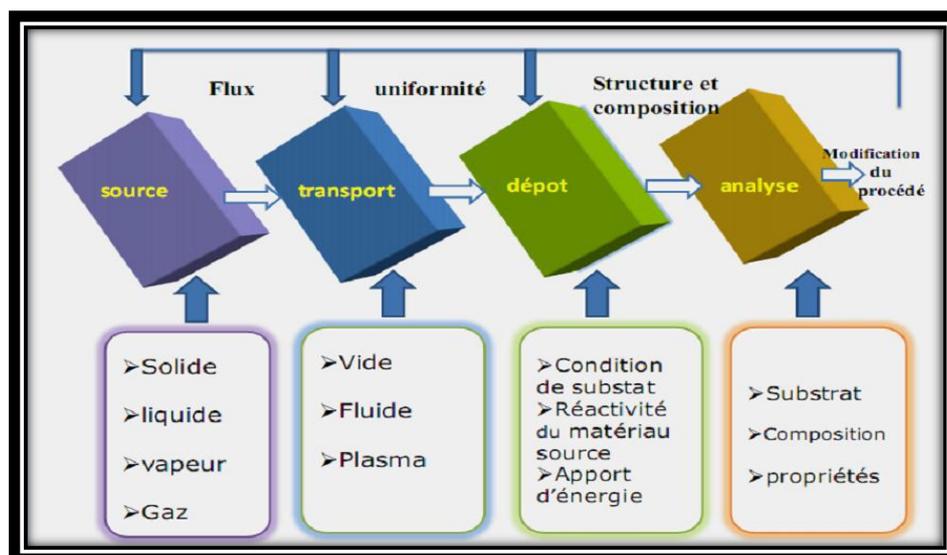


Figure I.2: Diagramme des étapes du procédé de fabrication des couches minces [6].

I.2 les oxydes transparents conducteurs (OTC)

I.2.1 Définition d'un OTC

Un TCO est défini par une forte conductivité électrique combinée avec une faible absorption dans le visible. En général, ces deux caractéristiques sont liées à l'épaisseur de la couche déposée. Par exemple, elles dépendent de la taille des grains qui usuellement croit avec l'épaisseur du film. Les TCO les plus connus sont les oxydes d'indium, de cadmium, d'étain, de zinc et de gallium. Couramment, les oxydes sont dopés par un métal. Ce pendant ce dopant métallique n'est actif que lorsqu'il se substitue au métal primaire. La bande de conduction est alors fortement perturbée par chaque atome dopant, la diffusion des électrons de conduction est alors accrue et la mobilité et en conséquence la conduction chute. C'est pourquoi certains oxydes sont dopés avec du fluor, qui lorsqu'il se substitue à l'oxygène engendre une perturbation de la bande de valence ce qui minimise la diffusion des électrons de conduction [7].

Selon la théorie des bandes d'énergie, trois états électriques sont possibles : métal, isolant et semi-conducteur. Dans le métal, la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) se recouvrent, permettant la libre circulation des électrons. Le semi-conducteur, quant à lui, a une bande interdite qui sépare BV et BC communément appelée gap et notée E_g . Les électrons ne peuvent pas prendre les énergies situées dans cette bande. Il faut qu'ils acquièrent de l'énergie pour passer dans BC. Pour un gap supérieur, on parle d'isolant car même à température ambiante, BC est vide. Leur gap est supérieur à 4 eV [8].

I.3 Le dioxyde de titane (TiO₂)

L'oxyde de titane appartient à la famille des oxydes métalliques de transition. Il est utilisé comme pigment blanc dans les peintures, les plastiques et dans le papier, ainsi comme additif dans les aliments et aussi dans le domaine pharmaceutique.

Dans les derniers temps, l'oxyde de titane a suscité beaucoup d'attention vu sa stabilité chimique, sa non toxicité, son faible coût, et d'autres propriétés avantageuses comme son indice de réfraction élevé. Il est utilisé sous forme des couches antireflet dans les cellules solaires de silicium, et dans des couches minces de différents appareils. Il sert aussi à déterminer la concentration de certains gaz dans l'atmosphère tel l'oxygène, le monoxyde de carbone et le méthane [9].

I.3.1 les propriétés du dioxyde de titane

I.3.1.1 propriétés cristallographiques

Le dioxyde de Titane TiO_2 existe sous trois formes allotropiques principales rutile, anatase et brookite. Néanmoins, dans les conditions de pression et de température particulières, quatre autres formes (columbite, baddeleyite, fluorite et pyrite) ont été observées. Parmi ces formes cristallines, les trois premières sont les plus courantes, surtout l'anatase et le rutile pour lesquelles un grand nombre de travaux, aussi bien expérimentaux que théoriques ont été menés [10].

➤ La phase rutile

La structure la plus stable du dioxyde de titane est le rutile, la maille élémentaire de la phase est de symétrie tétragonale ses paramètres de maille sont : $a=4.5933\text{Å}$ et $c=2.9592\text{Å}$ où chaque atome de titane est au centre d'un L'enchaînement de ces octaèdres se fait soit par des arrêtes soit par des sommets figure (I.3.b). Les atomes d'oxygène sont, quant à eux, tous liés à trois atomes de titane (deux liaisons courtes et une liaison longue) figure (I.3.a) octaèdre légèrement distordu d'atomes d'oxygène avec quatre liaisons équatoriales Ti–O courtes ($1,945\text{Å}$) et deux liaisons apicales plus longues ($1,979\text{Å}$). C'est la forme la plus dense du dioxyde de titane, stable à hautes températures et hautes pressions. Le TiO_2 rutile est isolant avec une bande interdite d'environ 3.02 eV [10].

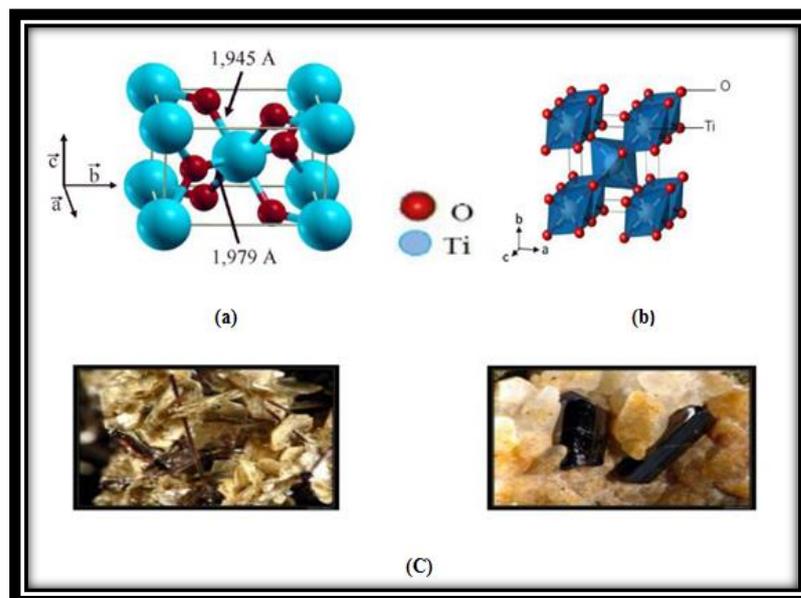


Figure I.3 : (a) Structure de la phase Rutile de TiO_2 , (b) L'octaèdre de rutile, (c) Formes du minéral [11, 12, 13]

➤ La phase anatase

L'anatase est une structure tétraédrique figure (I.4.a) allongée avec des octaèdres d'oxygène irrégulier figure (I.4.b), ses paramètres de maille sont : $a=b=3.782\text{Å}$ et $c=9.430\text{Å}$. Les distances dans le cristal sont très légèrement raccourcies par rapport à la phase rutile : quatre liaisons quasi-équatoriales courtes ($1,933\text{Å}$) et deux liaisons apicales longues ($1,978\text{Å}$) pour chaque atome de titane. Les atomes d'oxygène sont trivalents avec deux liaisons courtes et une liaison longue. L'anatase est également un isolant avec une bande interdite d'environ $3,2\text{ eV}$. Cette structure est formée ormée à des températures plus basses que celles de la formation du rutile et encore de la brookite [14].

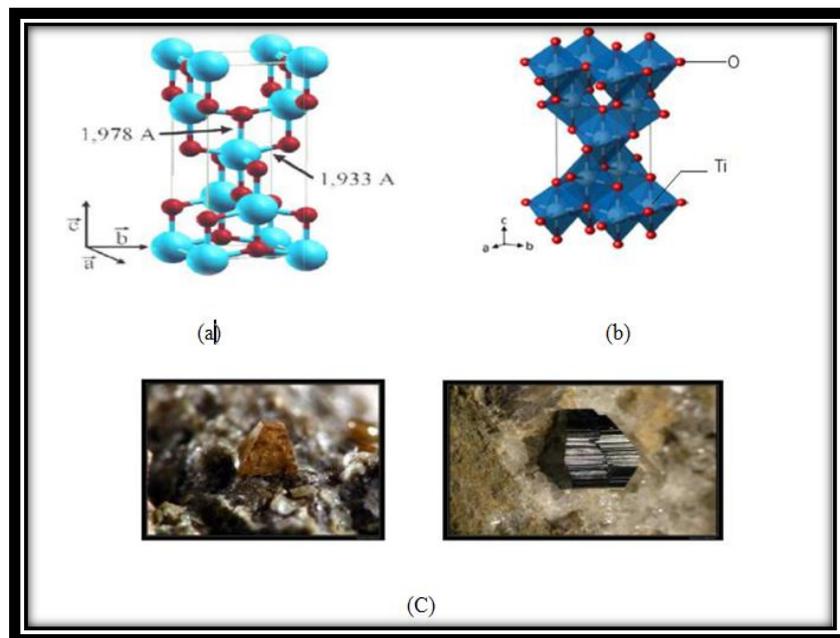


Figure I.4 : (a) structure de la phase anatase de TiO_2 ; (b) L'octaèdre de anatase ; (c) Formes du minéral [11, 12, 13].

➤ La phase brookite

La structure de la brookite, autre forme métastable de TiO_2 , intermédiaire entre l'anatase et le rutile, cristallise quant à elle, dans la structure orthorhombique, ses paramètres de maille sont : $a=9.18\text{Å}$, $b=5.447\text{Å}$ et $c=5.145\text{Å}$ [15].

La synthèse de la brookite pure est très difficile à réaliser. Elle se forme à des températures plus basses que celles du rutile. A température élevée, environ 800 °C , la brookite se transforme en rutile elle partage presque les mêmes propriétés que le rutile: la couleur, la dureté et la densité [16].

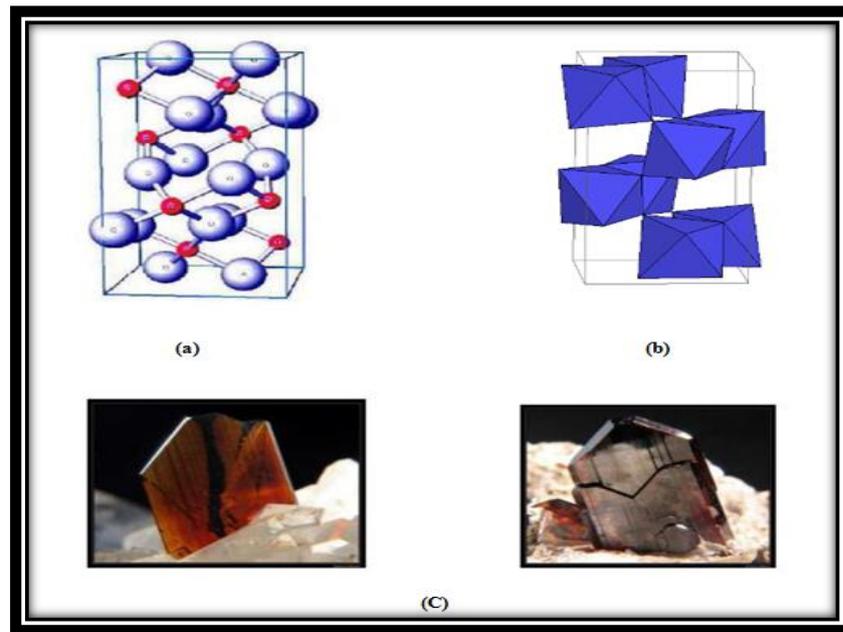


Figure I.5: (a) la structure cristalline de brookite (Ti en bleu, O en rouge), (b) L'octaèdre de brookite, (c) Formes du minéral [11, 13, 17].

I.3.1.2 Propriétés électroniques

Le dioxyde de titane peut être considéré soit comme un semi-conducteur de type n à large bande interdite, soit comme un oxyde à band gap étroit. Il possède une bande interdite légèrement supérieure à 3eV. Dans son état stœchiométrique, les états occupés dérivent principalement des atomes d'oxygène ; les états libres dérivent des atomes de Ti. Une fois réduit, le matériau contient des lacunes d'oxygène. Pour les trois formes cristallines de TiO_2 précédemment citées, la bande de valence est formée par le recouvrement des orbitales E_g du titane et $2p$ de l'oxygène. La figure (I.6) présente en détails les interactions formant les différentes orbitales moléculaires dans l'anatase [18].

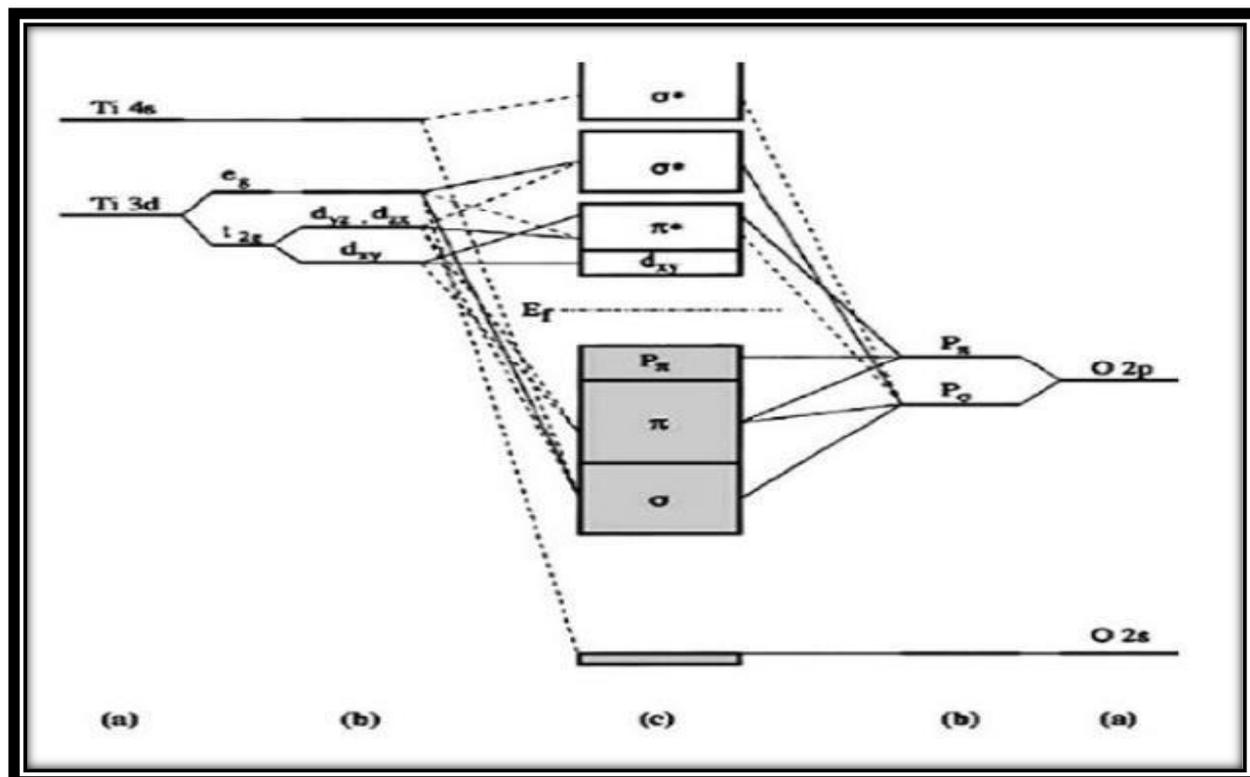


Figure I.6: Structure électronique schématique de TiO_2 anatase, (a) niveaux atomiques, (b) éclatements des niveaux sous l'effet du champ cristallin, (c) niveaux d'interactions [19].

I.3.1.3 Propriétés optiques

Les différentes variétés d'oxyde de titane ont un indice de réfraction n élevé dans le visible. Parmi les trois phases cristallines stables, c'est le Rutile qui possède le plus grand indice ($n \sim 2,66$) plus élevé que celui de la variété anatase ($n \sim 2,54$) [20].

Le TiO_2 se présente ainsi comme un matériau semi-conducteur avec une large bande interdite (band-gap). Les gaps du Rutile, d'Anatase et de la Brookite ont pour valeur 3 eV, 3,2 eV et 3,1 eV respectivement. Ces valeurs de gap donnent lieu à des transitions correspondant à des photons se situant dans le domaine de l'ultraviolet [21].

I.3.2 Les applications de TiO_2

I.3.2.1 Application dans le domaine l'optique

Les revêtements de dioxyde de titane présentent des propriétés favorables pour le guidage optique, notamment pour amplifier des signaux dans des films dopés avec des ions de terre rare ou pour modifier l'indice de réfraction de la surface des verres. Les applications de TiO_2 concernent également la microélectronique, la conversion de l'énergie solaire et les capteurs de gaz [22].

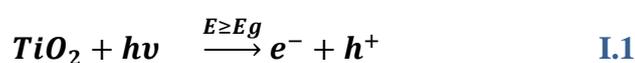
I.3.2.2 Applications photovoltaïques

Dans le contexte mondial de développement des énergies renouvelables, par conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique, Et pour exploiter l'effet photovoltaïque qui apparaît à la jonction d'un semi-conducteur. Ce dernier remplit deux fonctions : l'absorption de l'énergie solaire et la séparation des charges électriques par la création d'une paire électron-trou. Pour cela, le semi-conducteur doit être de grande pureté et exempt de défaut de réseau, faute de quoi la recombinaison de la paire est immédiate avant même la séparation de l'électron du trou. Le coût de la synthèse de ce type de matériau est donc assez élevé.

La découverte importante de Michael Grätzel, concerne l'utilisation de TiO₂ en photovoltaïque. L'absorption de la lumière ne se fait que par la monocouche de molécules de colorant en contact avec TiO₂. Dans le cas d'une surface plane, à peine 1 % de la lumière incidente est absorbée. Pour augmenter l'absorption, on utilise une couche de TiO₂ composée de nanoparticules de TiO₂. La rugosité de la surface est beaucoup plus importante. Un nombre plus grand de molécules peuvent ainsi être adsorbées sur la surface TiO₂ tout en étant en contact avec l'électrolyte [23].

I.3.2.3 Application photocatalytique du TiO₂

La photocatalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface du catalyseur (TiO₂), il est schématisé d'une façon succincte dans la (figure I.7). L'irradiation avec une énergie égale ou supérieure à la bande interdite (band-gap) du semi-conducteur (TiO₂) a pour effet le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction et cet état excité se traduit par la création de deux espèces très réactives, un électron sur la bande de conduction et un trou sur la bande de valence. Cette étape initiale est représentée par cette réaction :



Toutefois, seule une partie de ces couples sera réellement utilisée dans un processus éventuel de dégradation des polluants. En effet, de par leur énergie, ces espèces seront confrontées à plusieurs processus :

- Recombinaison, en libérant leur énergie sous forme de chaleur et/ou lumière (photons).
- Piégeage en surface ou en profondeur du semi-conducteur.
- Réaction avec les accepteurs d'électrons et les donneurs d'électrons adsorbés en surface du catalyseur pour former par exemple des radicaux hydroxyles OH.

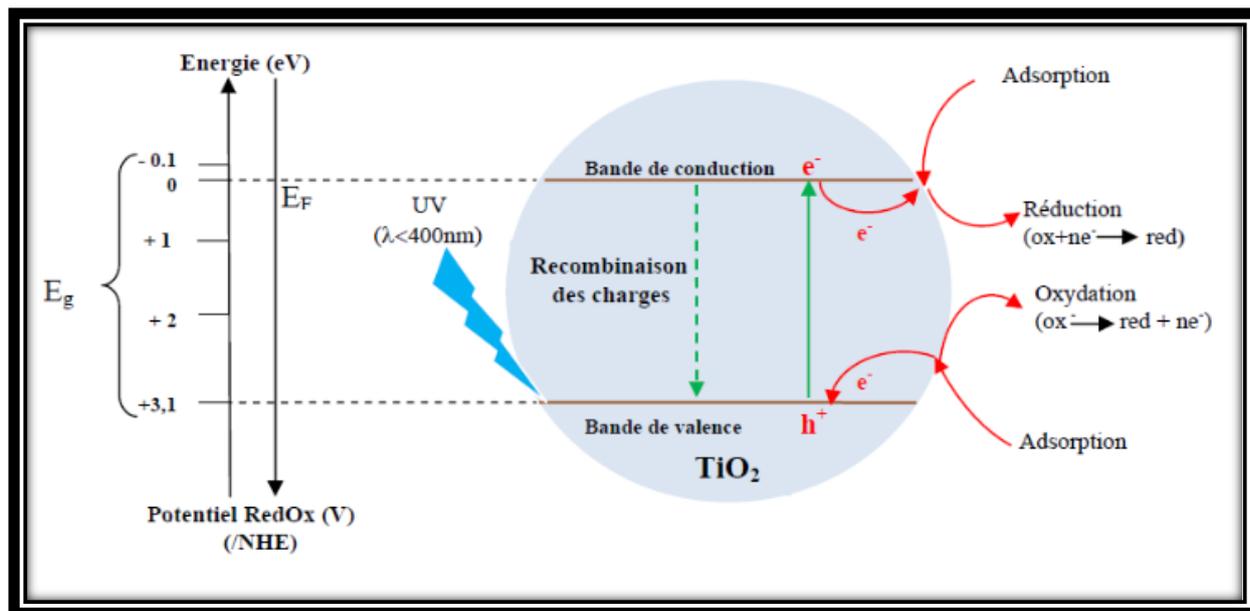


Figure I.7 : Schéma synoptique du processus de photocatalyse sur une particule de TiO₂.

Ces phénomènes sont en compétition : La recombinaison entre les charges créées avec leur piégeage (de l'ordre du pico à nanoseconde, et la recombinaison des charges piégées avec leur transfert en surface sur les donneurs ou accepteurs d'électrons (microseconde à milliseconde). Serpone et al. ont montré que les réactions de réduction se produisant à la surface du catalyseur sont dues aux électrons et aux trous piégés en surface plutôt qu'aux trous libres de la bande de valence et aux électrons libres de la bande de conduction. Herrmann et al. a résumé le processus de photocatalyse hétérogène en cinq étapes principales :

- Le transfert par diffusion des polluants de la phase fluide vers la surface du semi-conducteur.
- L'adsorption d'au moins un des polluants.
- Réaction de la phase adsorbée.
- Désorption des produits de la réaction.
- Elimination de ces produits de l'interface solide / fluide vers la phase fluide.

L'anatase et le rutile, sont connus pour leur activité photocatalytique. Cette activité est due aux propriétés électroniques des deux polymorphes. En effet, l'énergie de la bande interdite de l'anatase (3,23 eV, 384 nm) et du rutile (3,02 eV, 411 nm) et la position de la bande de valence permet la formation de trous énergétiques et une oxydation facile des espèces adsorbées. L'anatase a été identifié comme la variété la plus efficace des deux en photocatalyse.

Cette différence d'efficacité peut être attribuée à différents paramètres. La mobilité des charges créées dans la matrice du semi-conducteur TiO₂ sous l'impact des photons, la taille des grains, la surface spécifique, le teneur en OH de la surface, l'adsorption des espèces à décomposer, l'absorption des photons UV sont des paramètres dont l'effet joue un rôle primordial sur la différence d'activité entre les deux variétés allotropiques [24].



Chapitre II
Technique de dépôt
et méthodes de
caractérisation des
couches minces

Dans ce chapitre, nous présentons quelques méthodes de dépôt de la couche minces selon la voie physique et chimique et nous présentons aussi quelques méthodes de caractérisation de la couche mince comme (diffraction de rayon x, spectroscopie UV-Visible, microscopie électronique à balayage, quatre point).

II.1 Techniques de dépôt des couches minces

Le dépôt de couches mince est un processus qui consiste en l'ajout d'une mince couche d'un matériau sur un autre sous-jacent qui est le substrat. La technologie des couches minces est basée sur trois fondements ; fabrication, caractérisation et applications. Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt figure (II.1). Les méthodes physiques incluent le dépôt physique en phase vapeur dite "PVD" (Physical Vapor Déposition), l'ablation laser, l'évaporation thermique, et la pulvérisation cathodique. Les méthodes chimiques incluent, les méthodes de dépôt en phase gazeuse et en phase liquide. Les méthodes en phase gazeuse sont : le dépôt à vapeur chimique (Chemical Vapor Déposition CVD) et l'épitaxie à couche atomique (Atomique Layer Epitaxy ALE), tandis que les méthodes de spray pyrolyse, sol-gel, spin-coating et dip-coating emploient des solutions comme précurseurs [1].

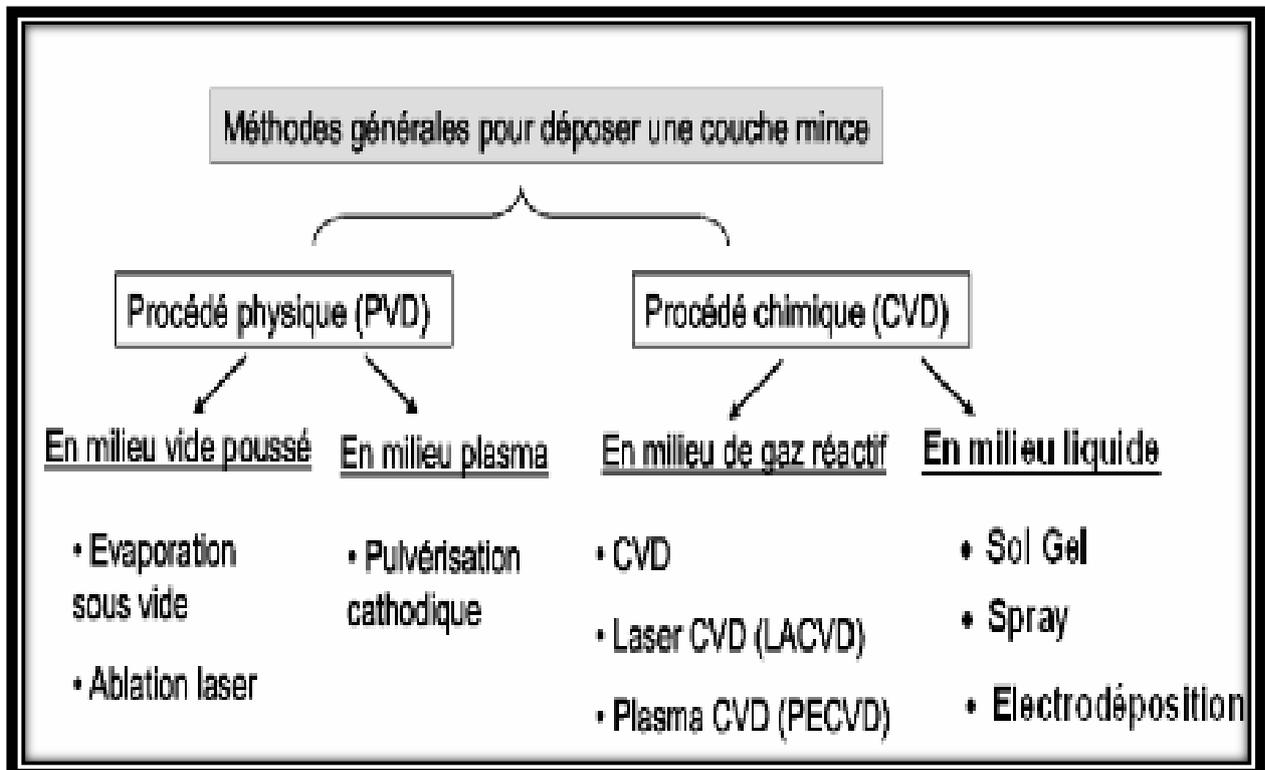


Figure II.1 : Présentation des principaux procédés dépôt de couches minces [2].

II.1.1 La méthode Sol-gel

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mises en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique, l'électronique, la photochimie, les biomatériaux. Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stœchiométrique [3].

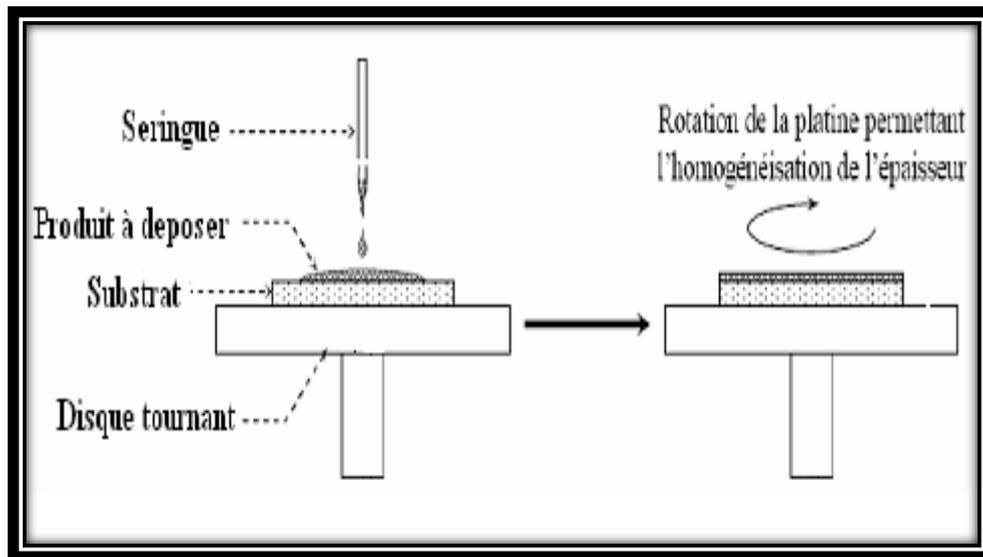


Figure II.2 : Procédé dépôt par Sol-gel [4].

II.1.2 La méthode de spray pyrolyse

II.1.2.1 Définition

Le terme " spray pyrolyse " est composé à deux mots :

"**Spray**" est le mot anglais qui exprime le jet d'un liquide (parfum, déodorant, insecticide, etc.) projeté par fines gouttelettes par pulvérisation.

"**Pyrolyse**" qui exprime la décomposition chimique du jet liquide sur le substrat chauffé. D'où le nom pyrolyse : "**pyro**" pour chaleur et "**lyse**" pour décomposition.

Parmi les avantages de cette méthode nous pouvons citer :

- Possibilité de former une grande variété de composés multi-élémentaires et d'obtenir une composition chimique uniforme.
- Bien adaptée à l'obtention de couches minces.
- Vitesse de dépôt importante.

- Équipement très simple, peu coûteux et rentable.

Cette technique suit quasiment les mêmes étapes que lors d'un processus CVD, la différence principale provient de la génération de l'aérosol (un aérosol est un ensemble de particules, solides ou liquides, d'une substance chimique en suspension dans un milieu gazeux). La description de la formation des films par la méthode spray pyrolyse peut être divisée en trois étapes principales [5] :

- Génération de l'aérosol : Des gouttelettes plus fines sont générées par l'atomiseur à la sortie du bec.
- Transport de l'aérosol : le transport des espèces pulvérisées vers le substrat s'effectue par un gaz comprimé (l'air comprimé).
- Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat par réaction de pyrolyse.

Un système typique de spray pyrolyse contient généralement un pulvérisateur, une solution de précurseur, un système de chauffage et un thermocouple qui permet la détection de la température figure (II.3).

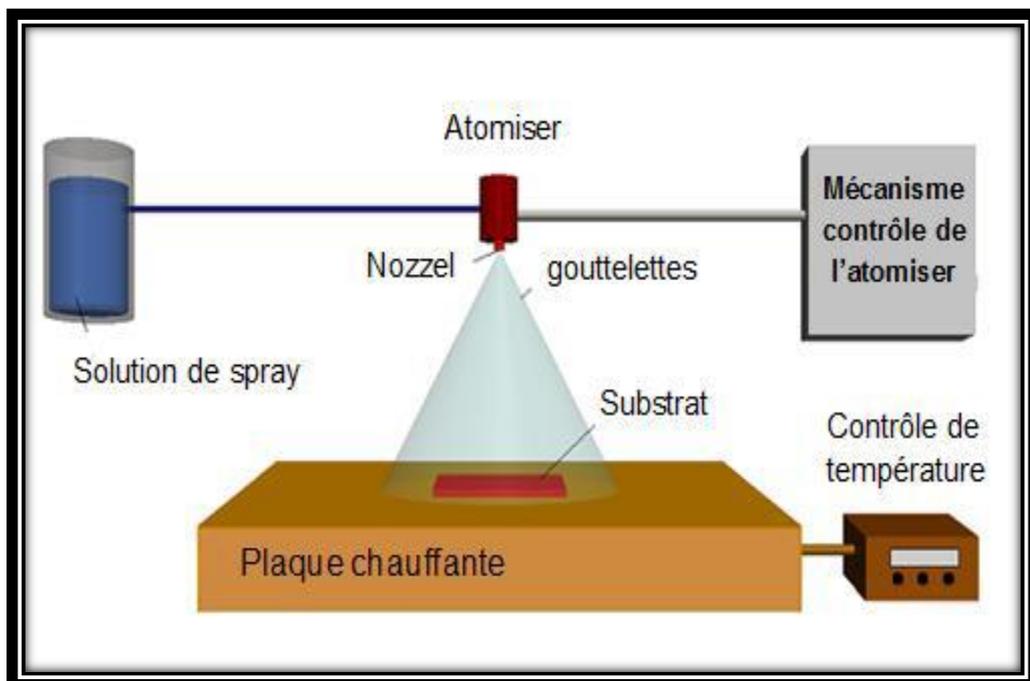


Figure II.3 : Le schéma général du dépôt par spray pyrolyse [6].

II.1.2.2 Modes d'atomisation

Un atomiseur est un bec de faible rayon ou un appareil professionnel qui permet la pulvérisation de fines gouttelettes et les distribuées dans l'air. Plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse par exemples : pneumatique (l'air est le gaz vecteur), ultrasonique, électrostatique, etc.

II.1.2.2.1 Spray pneumatique

Dans ce cas, c'est l'effet de la pression du gaz porteur qui provoque la pulvérisation du liquide en fines gouttelettes [7].

II.1.2.2.2 Spray électrostatique

La pulvérisation électrostatique est basée sur l'exploitation d'un champ électrostatique important (d'ordre de quelques KV) pour générer un aérosol à partir d'un précurseur en solution partant du bec d'un gicleur (nozzle) pour aller vers un substrat. Dans ce cas la génération de spray peut être appliquée de deux façons différentes. La première est de générer des gouttes par l'utilisation d'un générateur ultrasonique puis, l'expédier électriquement avec l'application d'une différence de potentiel. Dans la seconde, la génération de l'aérosol ce fait par l'application d'une différence de potentiel directement à une buse de pulvérisation, ce qui conduit à l'émission d'un cône de gouttelettes électriquement chargée. Dans ce cas, la taille des gouttes dépend du débit de liquide, de sa conductivité électrique, de sa permittivité et du courant appliqué [8].

II.1.2.2.3 Spray ultrasonique

Le principe de base de ce mode d'atomisation consiste l'exploitation de l'énergie des ondes acoustiques de haute fréquence (ultrasons environ 50 KHz) pour fragmenter des espèces liquides en une multitude de petites gouttelettes de tailles homogènes et plus fines qui sortent du bec sous forme d'un jet.

Cette dernière arrive sur la surface d'un substrat chauffé à une température défini. Au niveau de la surface du substrat, certains éléments de la réaction chimique seront instantanément éliminés (des éléments volatils), il ne reste que le composé à former. Cette technique conduit à l'obtention d'une couche mince homogène et de bonne qualité.

Les travaux expérimentaux réalisés confirment les propriétés suivantes de la pulvérisation ultrasonique des liquides:

- distribution très étroite du diamètre des gouttelettes.
- possibilité de contrôler le diamètre moyen des gouttelettes et le débit du liquide à pulvériser de manière indépendante.
- possibilité de pulvériser de très petits débits.

- grande facilité de transport des gouttelettes par un gaz porteur et modification aisée de la forme du jet des gouttelettes ainsi, que leur concentration suivant le flux de ce gaz.
- très faible consommation d'énergie [9].

II.1.2.3 Modèles de dépôt par spray pyrolyse

II.1.2.3.1 Processus du dépôt par spray

Plusieurs processus se produisent simultanément durant l'élaboration d'une couche mince par le technique spray : la pulvérisation de la solution de départ, le transport et l'évaporation des solvants, la diffusion et la décomposition de précurseur sur le substrat [10]. La compréhension de ces processus permet d'améliorer la qualité de la couche. Ainsi la formation de la couche peut être divisée en trois étapes: génération d'aérosols, transport d'aérosols et décompositions des précurseurs.

II.1.2.3.1.a) Génération de l'aérosol

Ce processus se produit à l'extrémité inférieure du gicleur (bec) lors de contact de flux de la solution avec la pression de l'air.

II.1.2.3.1.b) Transport de l'aérosol

Le transport du spray généré est la deuxième étape importante du processus de Spray. Le transport de l'aérosol est une étape qui peut être sujette à de nombreux phénomènes et à de nombreuses grandeurs d'influence, parmi ceux-ci : les forces qui s'exercent sur les particules solides ou liquides d'un aérosol tel que, les forces gravitationnelles, électrostatique ou encore thermo-phorétique [11]. Ces forces ont tendance à influencer la trajectoire des particules, mais aussi leurs sites d'évaporation.

II.1.2.3.1.c) Décomposition précurseurs

Lorsque les gouttelettes atteignent la surface du substrat chauffé à des températures appropriées, plusieurs procédés ont lieu simultanément : évaporation du solvant résiduel, diffusion de la gouttelette. En effet, la température du substrat est le paramètre le plus influent sur le processus d'élaboration. Tandis que la concentration de la solution du précurseur a une faible influence sur la morphologie du film [12]. Les auteurs, Viguié et Spitz ont proposé les processus décrits dans la figure (II.4), qui se produisent avec l'augmentation de la température du substrat[13].

✚ Processus I

Les gouttes de l'aérosol sont directement projetées sur le substrat chaud. Le solvant s'évapore et la décomposition du précurseur prend place pour donner la couche de produit. Pour des films épais, le procédé nécessite un dépôt séquentiel pour obtenir des films denses (<1 µm).

Evidemment, ce processus nécessite du temps. De plus, quand l'épaisseur du film croît, la couche tend à devenir poreuse et des craquelures peuvent apparaître. Ce processus correspond au principe de spray pyrolyse.

✚ Processus II

Le solvant est évaporé avant d'atteindre la surface chaude du substrat. Le précurseur réagit à la surface et se décompose ou subit les réactions chimiques pour former la couche du matériau désiré. Il ne passe pas par la phase gazeuse.

✚ Processus III

Le solvant est aussi évaporé pendant l'approche de la surface du substrat. Le précurseur passe en phase gazeuse au voisinage de la surface chaude. La vapeur du précurseur s'adsorbe à la surface, diffuse puis réagit pour former le produit en se décomposant et / ou suivant les réactions chimiques. Ce procédé tend à produire des films denses avec une excellente adhésion.

✚ Processus IV

Si la température de dépôt est très élevée, la décomposition et / ou les réactions chimiques ont lieu en phase vapeur, donnant lieu à une nucléation homogène. La formation de fines particules de produits se déroule en phase gazeuse. Elles se déposent ensuite sur le substrat. Le film ainsi formé présente un caractère poreux et une très faible adhésion au substrat. La poudre peut être directement collectée dans la phase gazeuse pour la production de particules ultrafines.

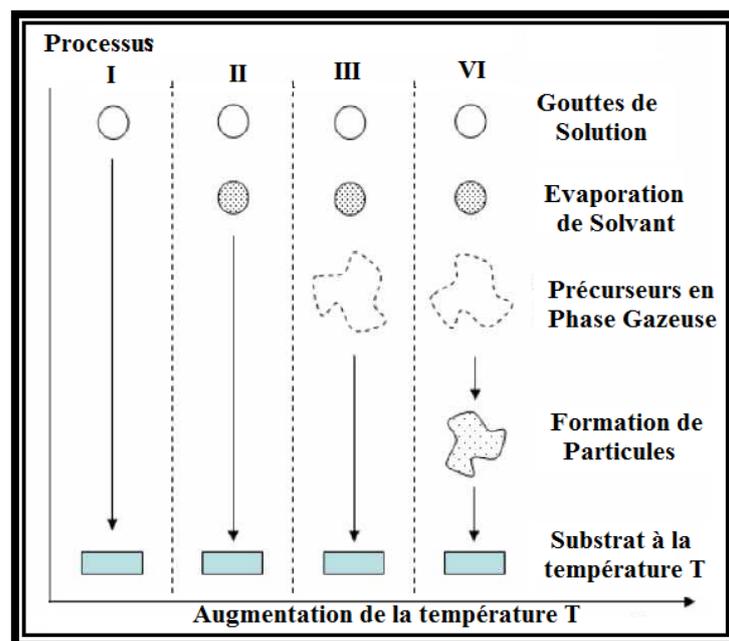


Figure II.4: Description des processus de dépôt avec l'augmentation de la température du substrat [14].

II.2 Méthodes de caractérisation des couches minces

II.2.1 Diffractométrie des rayons X (DRX)

Le diffractogramme est un enregistreur d'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ formé avec le faisceau direct figure (II.5). Le système est constitué d'un goniomètre $2\theta-\theta$ totalement automatisé et commandé par logiciel. Le mode d'enregistrement consiste à mesurer l'intensité diffractée par un déplacement pas à pas de l'échantillon et du détecteur. En d'autre terme un balayage de l'angle de diffraction est obtenu à l'aide du goniomètre où l'échantillon effectue une rotation avec un mouvement uniforme de vitesse angulaire θ tandis que le détecteur, avec sa fente réceptrice placée sur le point de focalisation, tourne autour de l'échantillon avec une vitesse de 2θ [15].

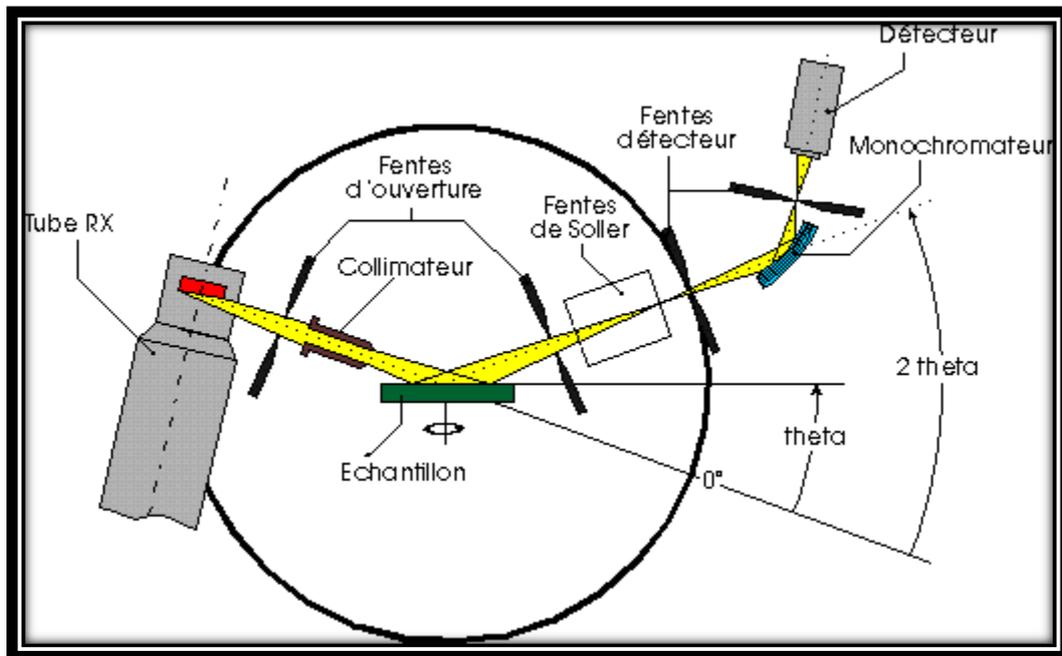


Figure II.5: Schéma d'un diffractomètre [16].

Généralement, l'étude par la diffraction des rayons X nous permet de préciser la structure du matériau (cristallin ou amorphe). Si le matériau est cristallin on peut déterminer d'autres paramètres importants tels que les directions de croissance cristallographiques des couches déposées, les paramètres de maille et la taille approximative des cristallites.

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique, est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase

de sorte à interférer de manière constructive, ensuite être mesurées par le détecteur, comme il est illustré sur la figure (II.6) [15].

$$2d_{hkl}\sin \theta = n \lambda \quad \text{II.1}$$

Où : λ est la longueur d'onde du rayon X utilisé

θ : angle de Bragg

n : ordre de la diffraction

d_{hkl} : la distance inter réticulaire.

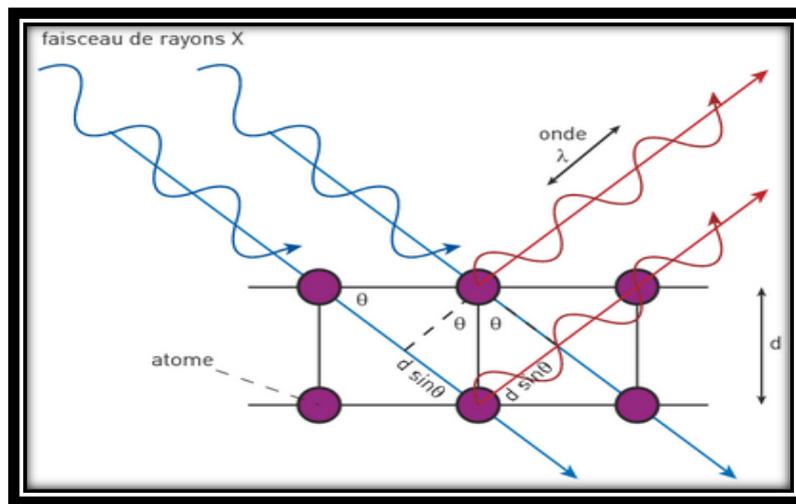


Figure II.6: Principe de la loi de Bragg [17].

Caractériser les cristallites présentes dans l'échantillon à partir des éléments suivants :

- Position des pics : analyse qualitative, identification de phases cristallines présentes.
- Largeur des pics : taille et forme des cristallites, contraintes internes.
- Intensité des pics : estimation de composition chimique, analyse quantitative, orientation préférentielle.

II.2.2 La spectroscopie (UV-VISIBLE)

L'étude des propriétés optiques (transmittance, gap d'énergie,...) est nécessaire pour la caractérisation des couches minces. L'oxyde de TiO_2 présente des propriétés optiques intéressantes pour diverses applications.

Dans ce travail, quelques paramètres des propriétés optiques des couches minces (la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach) ont été déterminés en exploitant des courbes

représentant la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible. En effet, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-Visible (JASKO U7700).

C'est une spectrométrie à double faisceau (la couche mince d'oxyde TiO_2 + verre) et dont la gamme spectrale s'étend de l'UV-Visible ($\lambda = 300-900 \text{ nm}$).

Le principe de fonctionnement de ce dispositif est montré sur la figure (II.7).

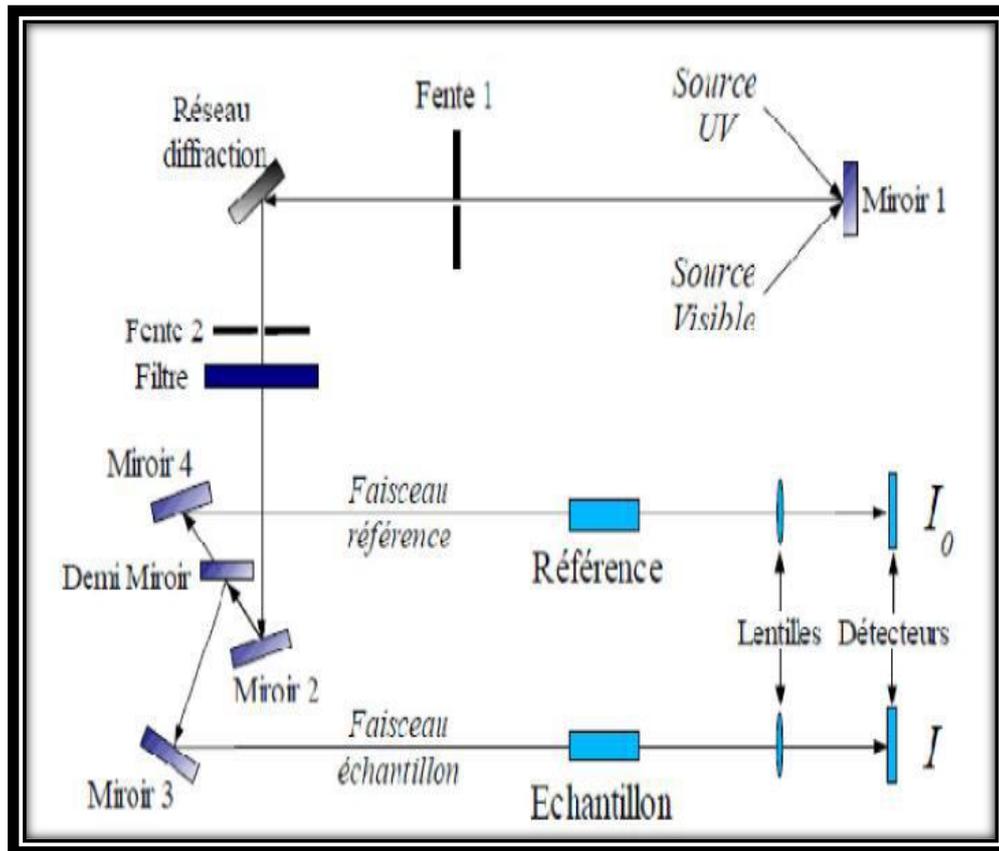


Figure II.7 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [18].

II.2.3 Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique applicable pour l'étude la surface des films minces. Elle permet de donner l'aspect général des films et de détecter la présence des très fines gouttelettes de matériau massif, leur nombre et leur taille. Elle peut aussi donner des informations sur le mode de croissance du film. La microscopie à balayage consiste à mettre un échantillon sous vide, puis à le bombarder avec un faisceau d'électron très fin. En effet, l'interaction électrons-matière. Pour être détecté, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. la profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements. L'échantillon doit être conducteur afin de

pour voir être observé au MEB. S'il est isolant, il faut auparavant le métalliser, c'est-à-dire le recouvrir, par exemple, d'une fine couche de carbone ou d'or [7].

II.2.3.1 L'analyse EDS

Le rayonnement X émis au voisinage de la surface lors du réarrangement du cortège électronique est caractérisé par la méthode d'analyse de dispersion en énergie. Lorsqu'un électron des couches internes est arraché par le faisceau d'électrons, il laisse une place vacante. Un électron des couches supérieures peut alors se déplacer sur celle-ci, dans ce cas, il y a émission d'un rayonnement caractéristique à l'atome excité.

$$E = h\nu = E_K - E_L \quad \text{II.2}$$

L'analyse de ce rayonnement permet de connaître la nature des éléments constituant le matériau. De plus, l'émission détectée étant proportionnelle à la quantité de l'élément présent dans l'échantillon, il est donc possible de réaliser une analyse quantitative en parallèle. L'analyse doit être effectuée dans des conditions rigoureuses, il est nécessaire d'effectuer une correction qui tient compte des interactions entre le faisceau X émis et la matrice [19].

II.2.4 La technique de quatre points

Pour mesurer la résistivité électrique, plusieurs dispositifs ont été développés. Nous nous intéressons ici à la méthode dite quatre points. Le terme point signifie ici que le contact au niveau de la couche mince s'effectue de manière ponctuelle par le biais d'une électrode en forme de pointe le plus généralement en or. Deux géométries des 4 points alignées, les deux points externes servent à amener le courant I tandis que les deux points internes permettent la mesure de la différence de potentiel V ou l'inverse. Ces électrodes sont disposées de manière équidistante et possèdent une longueur a (Figure II.8) [20].

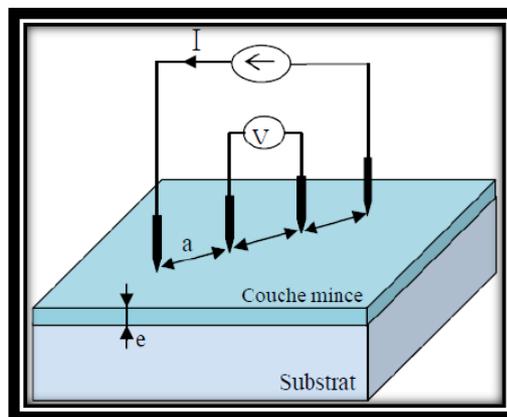
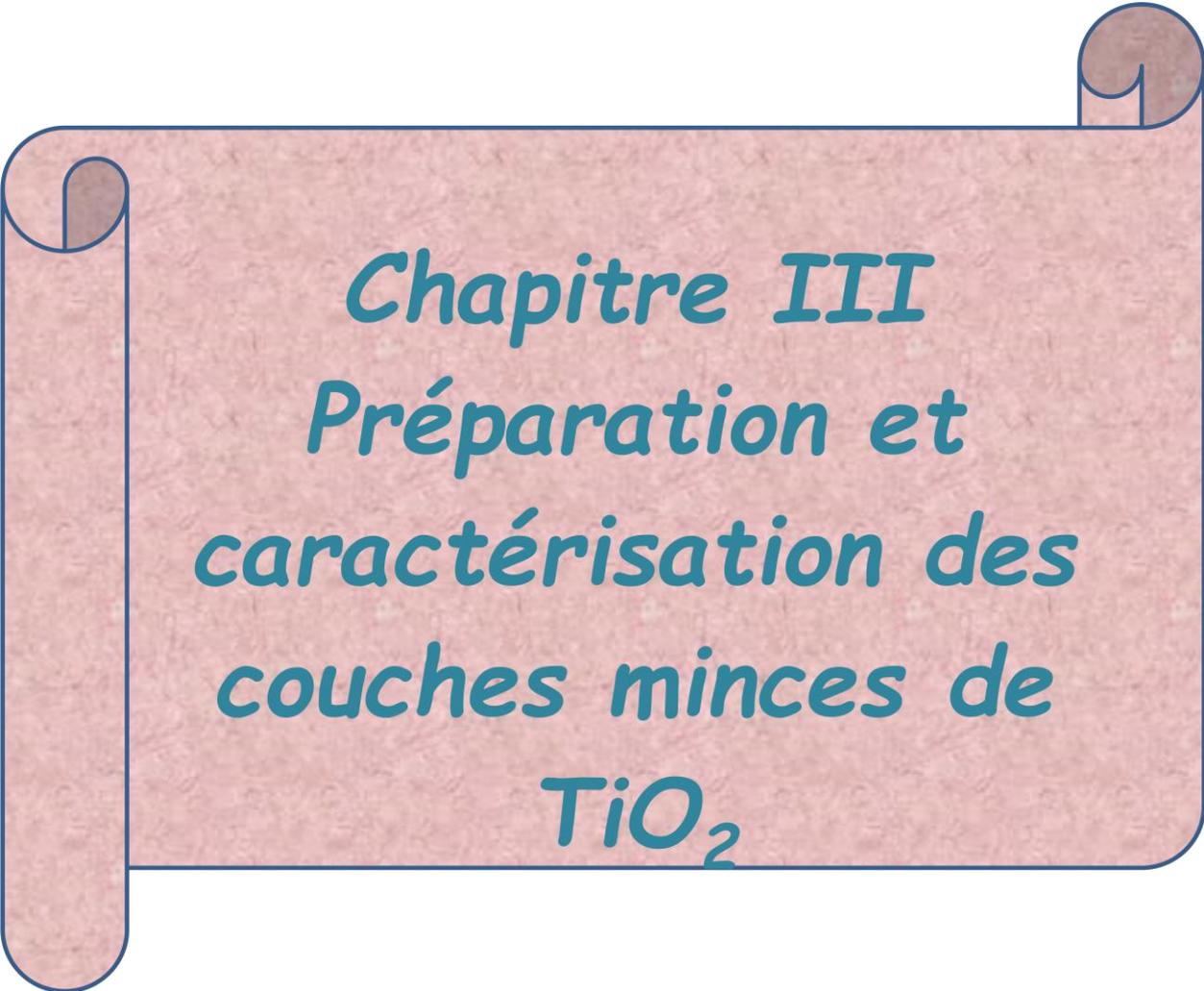


Figure II.8: Schéma d'un dispositif de quatre points.



Chapitre III
Préparation et
caractérisation des
couches minces de
 TiO_2

Dans ce chapitre nous présentons les étapes suivies pour déposer des couches minces au niveau de notre laboratoire par la méthode de spray pyrolyse ultrasonique, et les caractéristiques des films élaborés par différentes techniques de caractérisation tel que le diffractomètre, UV visible, MEB et la méthode quatre pointes. Cette étude nous permet de connaître les propriétés générales de dioxyde de titane tel que les propriétés, optiques cristallographiques, morphologiques et électriques.

III.1 Les solutions utilisées dans le dépôt

Les solutions pour préparer nos échantillons sont : précurseur, solvant et catalyseur.

III.1.1 Le précurseur

Le précurseur utilisé dans cette étude est le Tétra-isopropoxide de titane, qui est utilisé pour la préparation de la solution du dépôt de TiO₂ par la méthode spray pyrolyse ultrasonique. Les propriétés du précurseur sont indiquées dans le (tableau III.1).

Tableau III.1 : Propriétés de tétra-isopropoxide de titane.

Formule	Ti [OCH(CH ₃) ₂] ₄
Masse molaire	284.25 g/mol
Température d'ébullition	232°C
Densité	0.955 g/cm ³
État physique	Liquide
La pureté	95%

III.1.2 Le catalyseur

L'acétylacétone est un très bon catalyseur bon pour le Tétra-isopropoxide de titane, les propriétés de l'acétylacétone sont indiquées dans le (tableau III.2) :

Tableau III.2 : Propriétés de l'acétylacétone.

La formule moléculaire	CH ₃ COCH
La masse molaire	100.12 g/mole
Densité	0.97 g/cm ³ à 20 °C
État physique	Liquide
La pureté	99.5%

III.1.3 Les solvants

Dans ce travail expérimental, nous choisirons quatre solvants (Methoxyethanol, Methanol, Isopropanol, Ethanol).

Les propriétés des solvants sont indiquées dans le tableau (III.3).

Tableau III.3 : Les propriétés des solvants (Methoxyethanol, Methanol, Isopropanol, Ethanol).

Propriétés des éléments	Methoxyethanol	Methanol	Ethanol	Isopropanol
Formule	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OH	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ CHOHCH ₃
La masse molaire (g/mol)	76.09	32.04	46.07	60.10
Densité (g/cm ³)	0.965	0.79	0.789	0.786
État physique	Liquide	Liquide	Liquide	Liquide
Pion de fusion (°C)	126	64.7	78.37	82

III.2 Préparation de la solution de dépôt

Pour déposer une couche mince de dioxyde de titane (TiO₂), on utilise la solution de spray qui contient Tétra-isopropoxide de titane (Ti [OCH(CH₃)₂]₄), cette solution utilisée a été employé comme précurseur avec l'acétylacétone [CH₃COCH], a été employés comme catalyseur, avec différents solvants (Methoxyethanol, Methanol, Isopropanol, Ethanol). Le rapport molaire (TTIP/acétylacétone) :1/2.

III.3 Les substrats

III.3.1 Choix du substrat de dépôt

Les propriétés des films dépendent beaucoup de l'état de la nature du substrat et de la préparation de sa surface. En effet le processus de dépôt est directement influencé par la rugosité, les propriétés chimiques et l'énergie de surface. Les substrats utilisés sont des lames de verre.

Le choix du verre comme substrat de dépôt est dû aux raisons suivantes :

- Leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible.

- Raisons économiques : moins couteux et disponible. Dé coupés par un stylo à pointe en diamant Figure (III.1).



Figure III.1:Substrats en verre et stylo à pointe en diamant.

III.3.2 Nettoyage des substrats

La propreté de la surface de substrat est un paramètre important. En effet, certaines impuretés présentes sur le substrat peuvent empêcher ou freiner la croissance des cristaux pendant la phase de dépôt. Ces impuretés peuvent également être piégées dans la couche et modifiées ou détériorées ses propriétés. C'est pourquoi nous réalisons la procédure ci-dessous avant chaque dépôt :

- Rinçage à l'eau distillé.
- Nettoyage à l'acétone pendant 5 minute d'éliminer les traces d'impuretés et de graisse accrochées aux surfaces.
- Rinçage à l'eau distillée.
- Nettoyage à ethanol pendant 5 minutes.
- Rinçage à l'eau distillé.
- Séchage.

III.4 Dépôt des couches minces

III.4.1 Choix de l'étude et des paramètres

L'un des paramètres dominants dans les méthodes de dépôt de couche mince telle que le spray ultrasonique.

- Le débit de la solution 50 ml/h.
- Un générateur ultrason de 40 kHz.

- Solution = $Ti [OCH(CH_3)_2]_4 + CH_3COCH$ + différents solvants].
- Concentration = 0,1 mol/L [1].
- Substrat : Lame de verre.
- Temps de dépôt = 2 minutes [1].
- Température de substrat 450°C [2].

III.4.2 Montage expérimentale

Après la préparation des substrats et la solution. on met la solution dans la seringue, et cette dernière place sur la pousse serin que puis on place le porte substrat au-dessus d'une résistance dont l'alimentation, cette dernière est reliée à un régulateur de température à 450°C, lors que le chauffage est réalisé, on fixe le débit de la solution et l'onde ultrasonique sur 50 ml/h et 40KHz respectivement. Des gouttelettes très fines sont pulvérisées sur le substrat chauffé. Ce qui permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. et la méthode de dépôt faite dans l'appareil montré dans figure (III.2).

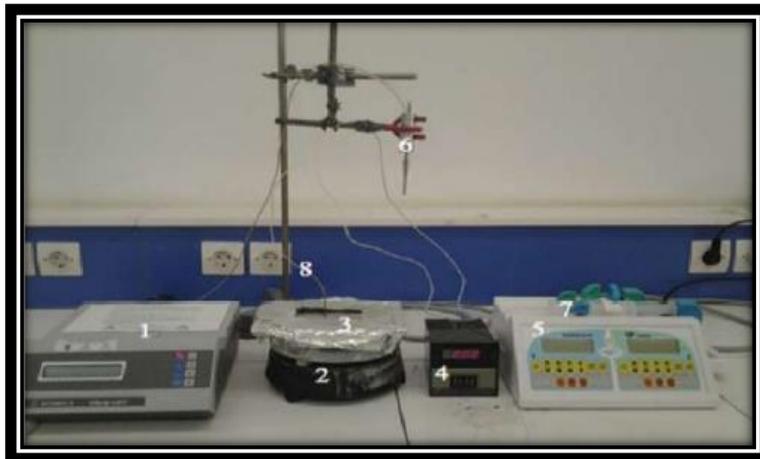


Figure III.2: Schéma du banc de dépôt d'une couche mince par la technique spray pyrolyse ultrasonique.

La procédure de dépôt des couches minces vient tout selon les étapes suivantes :

1. Un générateur ultrason de 40 kHz.
2. plaque chauffante.
3. Porte substrat.
4. Régulateur de température.
5. Appareille pour contrôler le débit (pousse seringue).
6. Un atomiseur.
7. Une seringue (récipient de solution)
8. Thermocouple.

➤ La procédure de dépôt de couche mince est illustrée dans le schéma suivant :

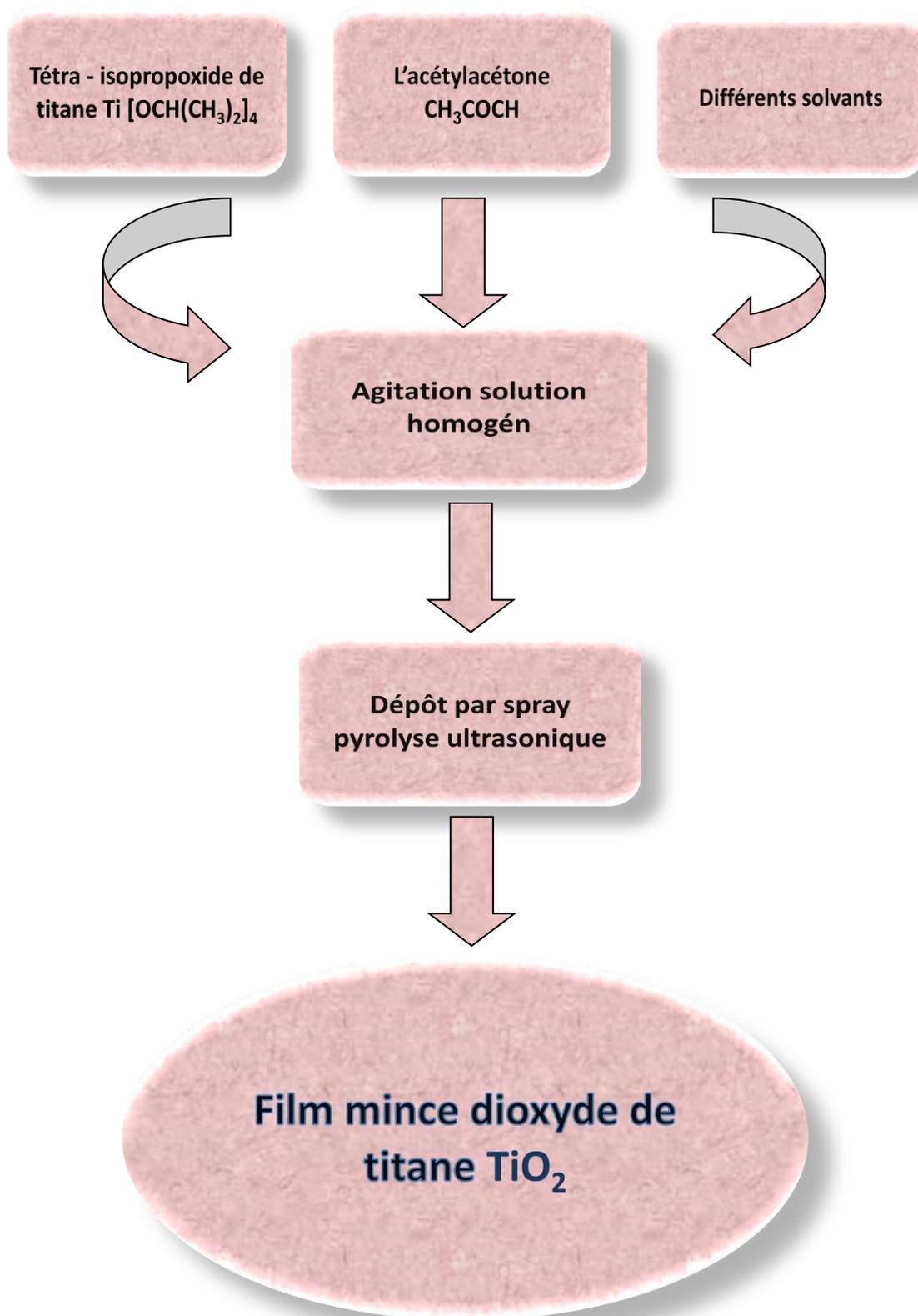


Figure III.3 : Schéma de la procédure de dépôt de couche mince spray pyrolyse ultrasonique.

III.5 Test d'adhérence

Il existe de nombreuses façons d'évaluer la force de la liaison entre les couches minces développées et leurs substrats. Ce test est généralement effectué avant toute description, et dans cette étude, les couches minces déposées avec du ruban adhésif (Scotch) ont été testées en général, la force d'adhésion. Il est considéré comme "bon" si la couche adhère avec le substrat figure (III.4).

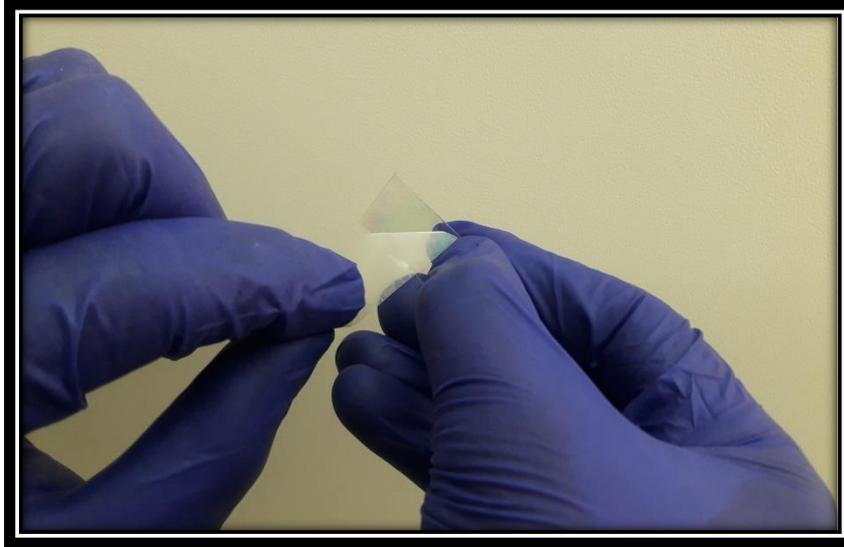


Figure III.4 : Simples tests d'adhérence par le scotch.

III.6 L'effet du recuit

Les traitements thermiques sont utilisés pour améliorer les propriétés physicochimiques des couches minces selon les besoins technologiques. Le recuit peut être effectué à une température bien définie à l'air, sous vide ou dans une atmosphère de gaz, pendant quelques temps suivi par un refroidissement généralement lent. Cette étape permet d'améliorer la cristallisation du film et quelques propriétés physiques telles que les propriétés structurales.

Pour notre cas, les films TiO_2 ont été traités thermiquement à l'air libre dans un four programmable figure (III.5). La température du four augmente progressivement jusqu'à une température 600 pendant 2 heures. Et ensuite, les échantillons se refroidissent plus lentement [1,3].



Figure III.5 : Le four de recuit.

III.7 Méthodes de calcul des paramètres des couches minces TiO_2

III.7.1 Mesure structurale

III.7.1.1 La taille des grains (D)

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée à partir des spectres des diffractions. Nous avons calculé la taille de grains en utilisant la relation de Scherrer [4].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{III.1}$$

Où :

D : la taille des grains exprimé en (nm).

λ : la longueur d'onde du faisceau de rayon X en (\AA).

θ : l'angle de diffraction en degré.

β : est la largeur à mi-hauteur du pic calculé en radians (FWHM : full width at half maximum), la Figure (III.6).

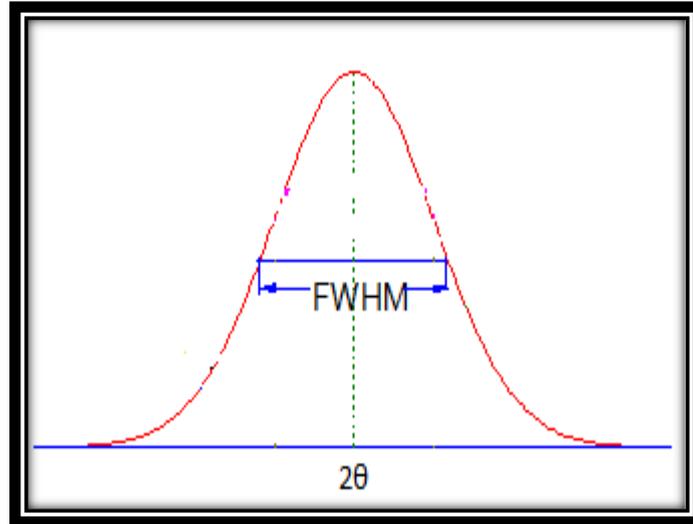


Figure III.6 : schéma représenté la largeur (FWHM) [1].

III.7.1.2 La déformation

Pour calculé la déformation en utilisés la relation suivante [5] :

$$\epsilon = \frac{\beta \cos \theta}{\lambda} \quad \text{III.2}$$

III.7.2 Mesures des propriétés optiques

L'aspect le plus important d'une caractérisation de couche mince semi-conductrice est l'étude de ses propriétés optiques : l'épaisseur, le gap d'énergie, l'énergie d'Urbach.

III.7.2.1 L'épaisseur par méthode des franges d'interférences

Dans le cas où la couche est épaisse d'une part et lisse d'autre part, des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche, il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences comme on l'a déjà signalé avec des minimas et des maximas en fonction de la longueur d'onde. Soit λ_1 et λ_2 les longueurs d'ondes de deux maximas consécutifs, et T_{M1} et T_{M2} , Les transmissions respectives, T_m la transmission du minima qui se trouve figure (III.7). L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation [6].

$$d = \lambda_1 \lambda_2 / 2(\lambda_2 n_1 - \lambda_1 n_2) \quad \text{III.3}$$

n_1 et n_2 sont les indices de réfraction de la couche pour les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 .

n_1 et n_2 sont tirés de la relation:

$$n_{1,2} = [N_{1,2} + (N_{1,2}^2 - S^2)^{1/2}]^{1/2} \quad \text{III.4}$$

et $N_{1,2}$ peut être calculé par la relation [7] :

$$N_{1,2} = 2S \cdot (T_M - T_m) / T_M \cdot T_m + (S^2 + 1)^2 \quad \text{III.5}$$

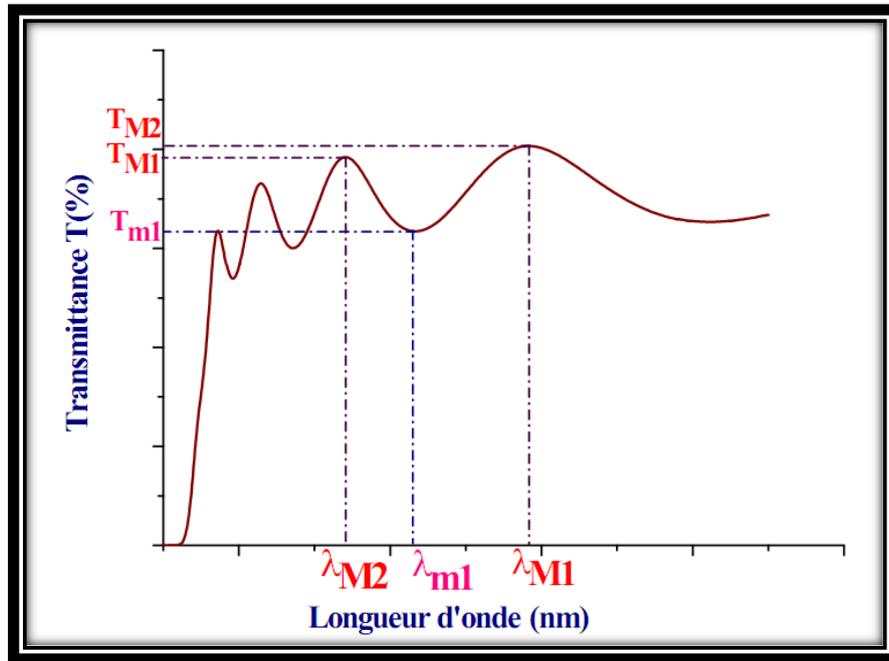


Figure III.7 : Méthode des franges d'interférences pour la détermination de l'épaisseur [8].

III.7.2.2 L'énergie de gap

Selon la théorie de l'absorption optique dans les semi-conducteurs et en, λ considérant les bandes de valence et de conduction comme paraboliques, pour un grand nombre de Semi-conducteurs. D'autre part, l'énergie de gap a été déterminée par loi de Tauc.

$$(\alpha h\nu)^m = A(h\nu - E_g) \quad \text{III.6}$$

Où :

A est une constante (reflétant le degré de désordre de la structure solide).

E_g est le gap optique exprimé en eV.

$h\nu$ est l'énergie photonique en eV.

$m = 2$ pour un gap direct et $m = 1/2$ dans le cas d'une transition indirecte [9,10].

Ainsi, si l'on trace $(\alpha h\nu)^m$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$

$$E(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240.25}{\lambda(\text{nm})} \quad \text{III.7}$$

et que l'on prolonge la partie linéaire de α^m jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^m = 0$), on obtient la valeur de E_g figure (III.8).

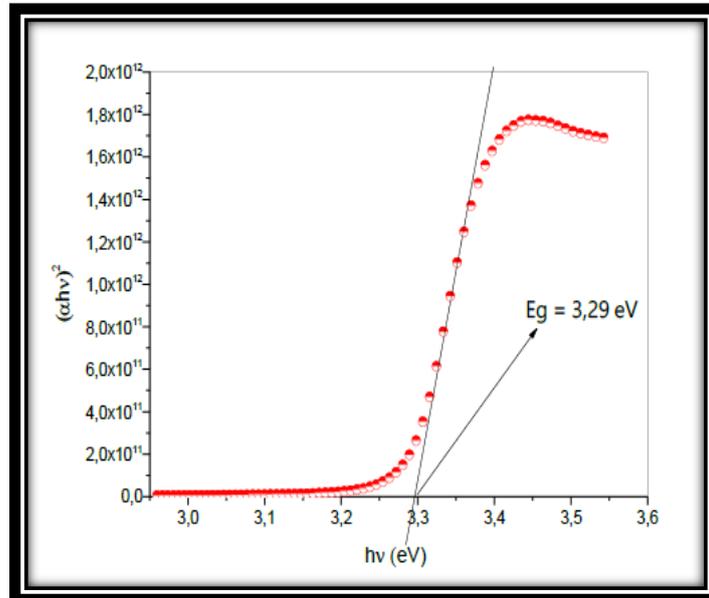


Figure III.8: La courbe représente la fonction $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ [11].

III.7.2.3 Le désordre (E_u)

Lorsque dans un matériau des variations de distances interatomiques, de longueurs ou d'angles de liaison, se produisent il apparaît ce qu'on appelle un «désordre (région d'Urbach)». Nous avons reporté en coordonnées semi-logarithmiques la variation du coefficient d'absorption, en fonction de l'énergie des photons. Dans cette région, appelée la région d'Urbach, le coefficient d'absorption peut être exprimé par la relation suivante [12,13] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad \text{III.8}$$

$$\ln(\alpha) = \ln(\alpha_0) + \frac{h\nu}{E_u} \quad \text{III.9}$$

- En traçant « $\ln \alpha$ » en fonction de $h\nu$ figure (III.9), on peut c'est-à-dire à la détermination de la valeur d' E_u :

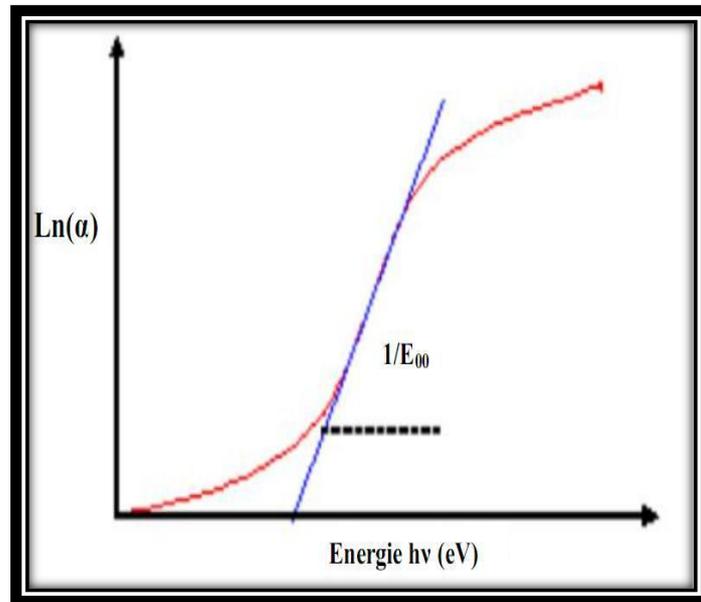


Figure III.9: Détermination L'énergie d'Urbach [1].

III.7.3 Mesures des propriétés électriques

La grandeur la plus souvent déduite, à partir des mesures I-V est la résistivité électrique (ρ). Elle représente l'inverse de la conductivité (σ).

La mesure de la pente de la caractéristique courant-tension conduit à la valeur de résistance, à partir de la loi d'ohm [14] :

$$V = R.I \quad \text{III.10}$$

$$\frac{V}{I} = \frac{\ln 2 \rho}{\pi e} \quad \text{III.11}$$

Où :

ρ : La résistivité de la couche

e: l'épaisseur et le rapport ρ/e caractérisant la couche se note R_S (résistance carré en Ω).

D'après les considérations précédentes, nous avons déduire la formule pour calculer la conductivité par la mesure quatre pointes en connaissant l'épaisseur :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{\ln 2}{\pi} \frac{I}{V.e} \quad \text{III.12}$$

III.8 Résultats et discussions

III.8.1 Influence du solvant et le traitement thermique (recuit) sur les propriétés structural

III.8.1.1 L'épaisseur et la vitesse de croissance

La vitesse de croissance (taux de croissance) est déterminée à partir de l'épaisseur de la couche et du temps de dépôt (t_d). En divisant l'épaisseur sur le temps de dépôt, on obtient la vitesse de croissance (V_c). Dans le tableau III.4, la variation d'épaisseur est résumée en fonction du solvant utilisé avant et après le traitement thermique (recuit).

Tableau III.4: Les variations d'épaisseur avec les différents solvants avant et après le recuit.

Différents Solvants	L'épaisseur (nm)	
	Avant le recuit	Après le recuit
Methoxyethanol	802	733
Methanol	783	570
isopropanol	697	696
Ethanol	396	319

➤ Avant le recuit :

L'évolution de la vitesse de croissance et l'épaisseur du dioxyde de titane (TiO₂) en fonction du solvant avant le recuit est présenté sur la figure (III.10). Comme on le constate, en utilisant le solvant Methoxyethanol, l'épaisseur a une valeur élevée ~ 802 nm, alors que les films élaborés par l'éthanol, l'épaisseur décroissante à ~ 396. En fait, ce résultat est inattendu due à la grande température de fusion du Methoxyethanol ~126 °C. Il est évident que l'augmentation de la température de fusion empêche la procédure de nucléation de TiO₂, et donc l'épaisseur diminue.

On peut expliquer cette contradiction comme suite :

- ✓ Dans le cas du Methoxyethanol : l'épaisseur élevée de nos couches est due à la croissance verticale des nucleus de TiO_2 , et la grande vitesse de croissance (401 nm/min) de ces films déposés par ce solvant montre cette explication. mais pour le cas d'éthanol la croissance des nucleus a été dans la direction parallèle du substrat, c'est-à-dire que la croissance dans ce cas est latérale, et la vitesse de croissance de ce film confirme cette explication [15].

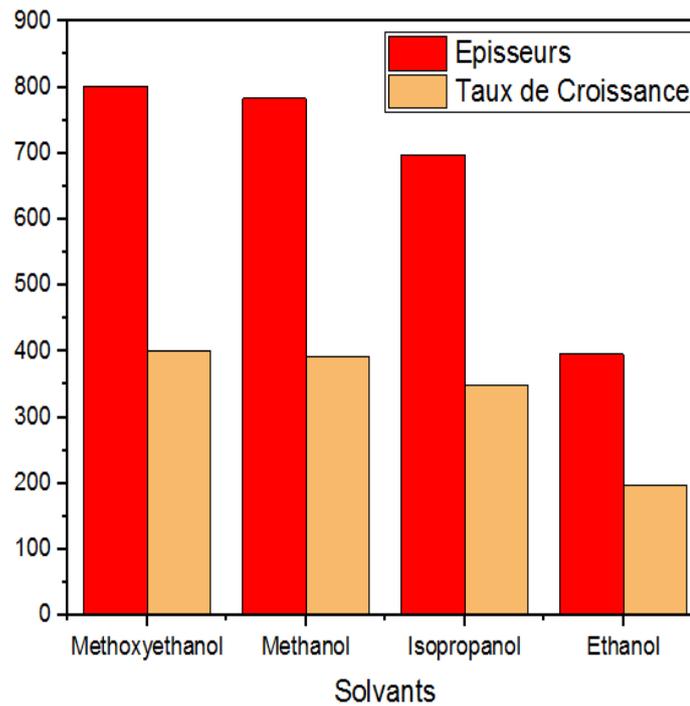


Figure III.10: Variation d'épaisseur et le taux de croissance des nos couches en fonction du solvant.

➤ Après le recuit :

L'évolution de l'épaisseur dioxyde titane (TiO_2) après le recuit en fonction du Solvant est présentée sur la figure (III.11). Généralement, on constate que l'épaisseur de nos couches est réduite après le traitement thermique et cela est logique car la formation des oxydes des métaux démunie à haute température ; l'énergie de Gibbs de formation les métaux démunie à la température élevée ; regarder le diagramme dés équilibre des métaux [16].

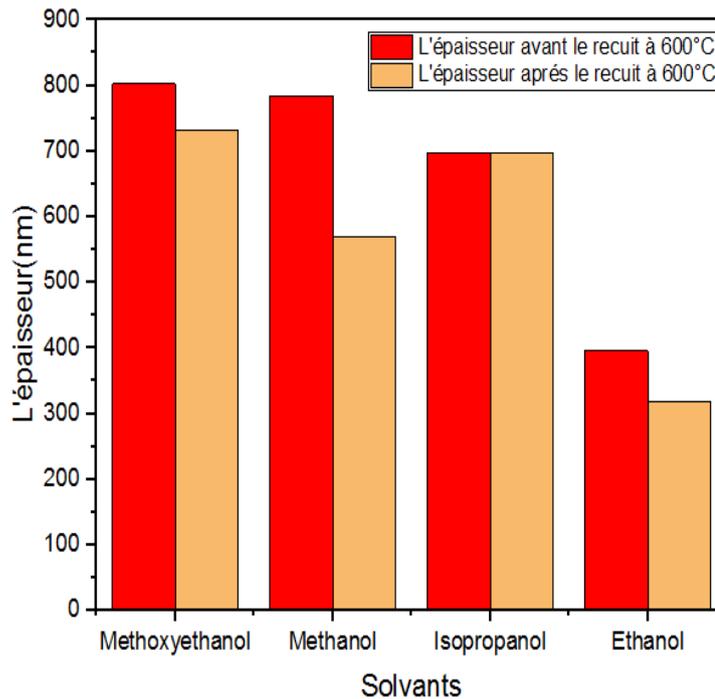


Figure III.11: Variation d'épaisseur en fonction du Solvant avant et après le recuit.

III.8.1.2 Diffraction des rayons X

La phase de cristallisation des couches non recuite et l'effet du traitement thermique sur leur cristallinité ont été examinés avec la technique de diffraction de Rayons X. Nous présentons également l'influence du solvant utilisé sur la microstructure de nos films.

➤ Avant le recuit :

Les spectres de DRX des couches dioxyde titane (TiO_2) déposées à différents solvants sont présentés sur la figure (III.13).

On observe la présence de deux plans principaux (101) et (002) correspondant les angles 25.42° et 47.94° respectivement. Ces deux plans indiquent à la phase anatase. La structure cristalline de cette phase est tétragonale de paramètres de maille: $a = 3.782 \text{ \AA}$ et $c = 9.430 \text{ \AA}$ et sont en bon accord avec les données rapportées (JCPDS 21-1272). D'autre part, il est important de noter qu'il ya une orientation préférentiellement de croissance des cristallites de TiO_2 selon le plan (101), ce qui est logique due à la petite d'énergie de formation de ce plans [17]. Aussi, il faut noter que l'intensité des pics de diffraction des rayons X dans le cas de méthanol est très grande indiquant un degré élevé de cristallinité,

mais pour le cas de Méthoxyethanol l'intensité des pics devient très faible et plus large, ce qui traduit une faible cristallisation et une dégradation de la taille des grains. (Regarder l'interprétation de la taille des grains).

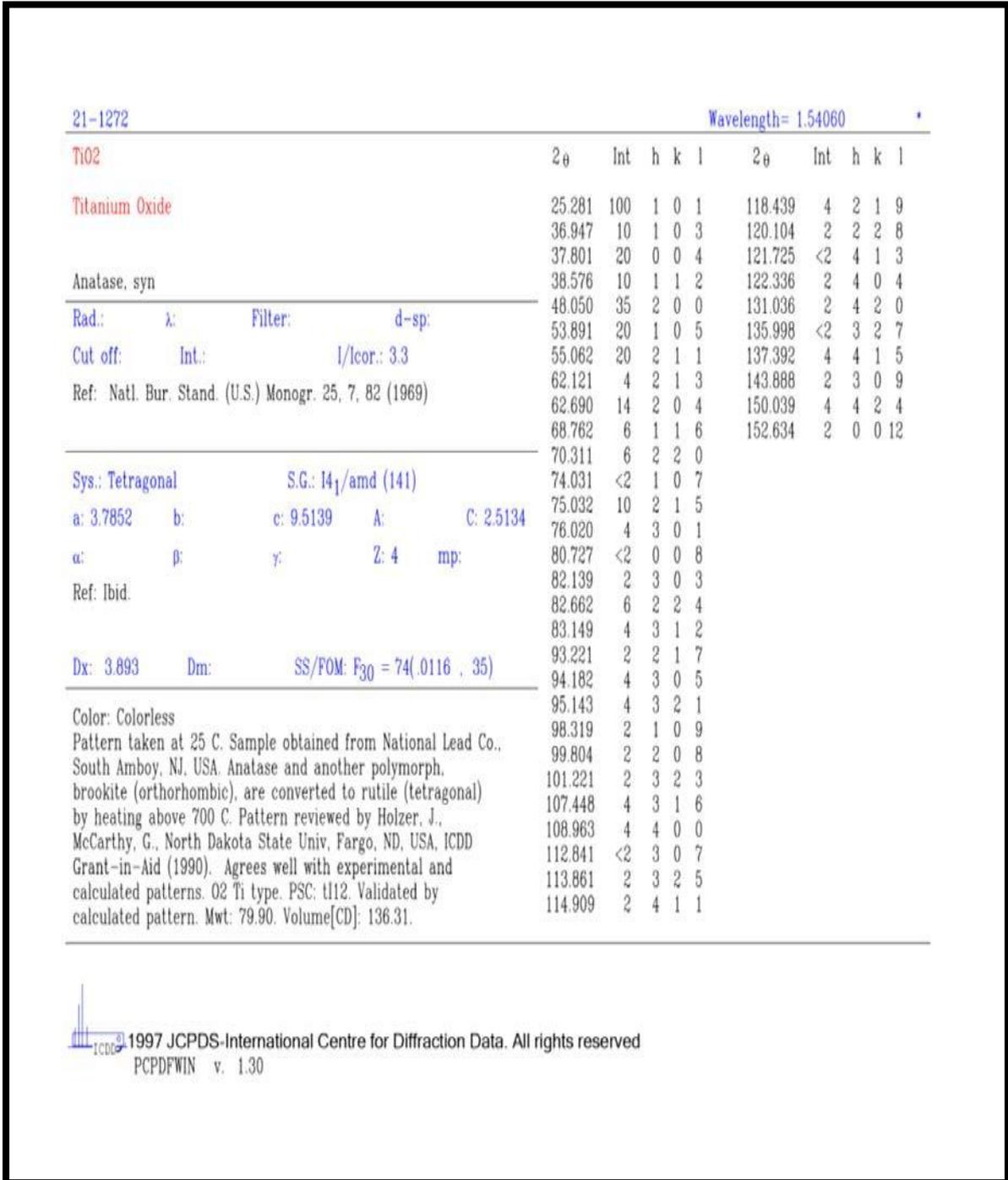


Figure III.12 : Le Fiche ASTM.

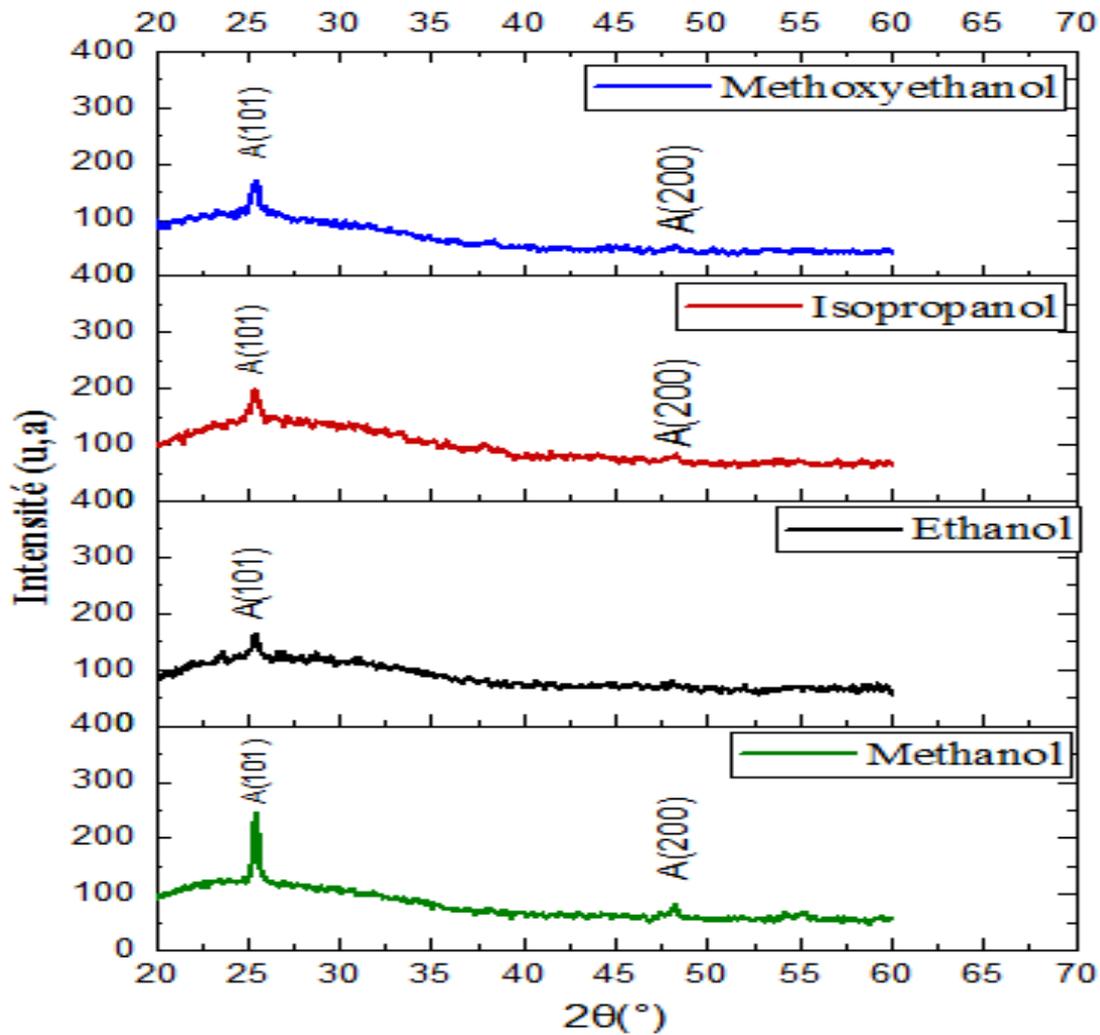


Figure III.13: Les spectres de diffraction de rayons X de notre couches minces de TiO_2 .

➤ **Après le recuit :**

Les spectres de DRX des couches dioxyde titane (TiO_2) après le recuit sont présentés sur la figure (III.14). On peut remarquer que l'influence du traitement thermique est très claire dans le cas des films déposés par Méthoxyethanol: on observe l'augmentation de l'intensité des pics et la présence d'un autre pic supplémentaire (105) indiquant un degré élevé de cristallinité de ce film (regarder l'interprétation de la taille des grains après le recuit).

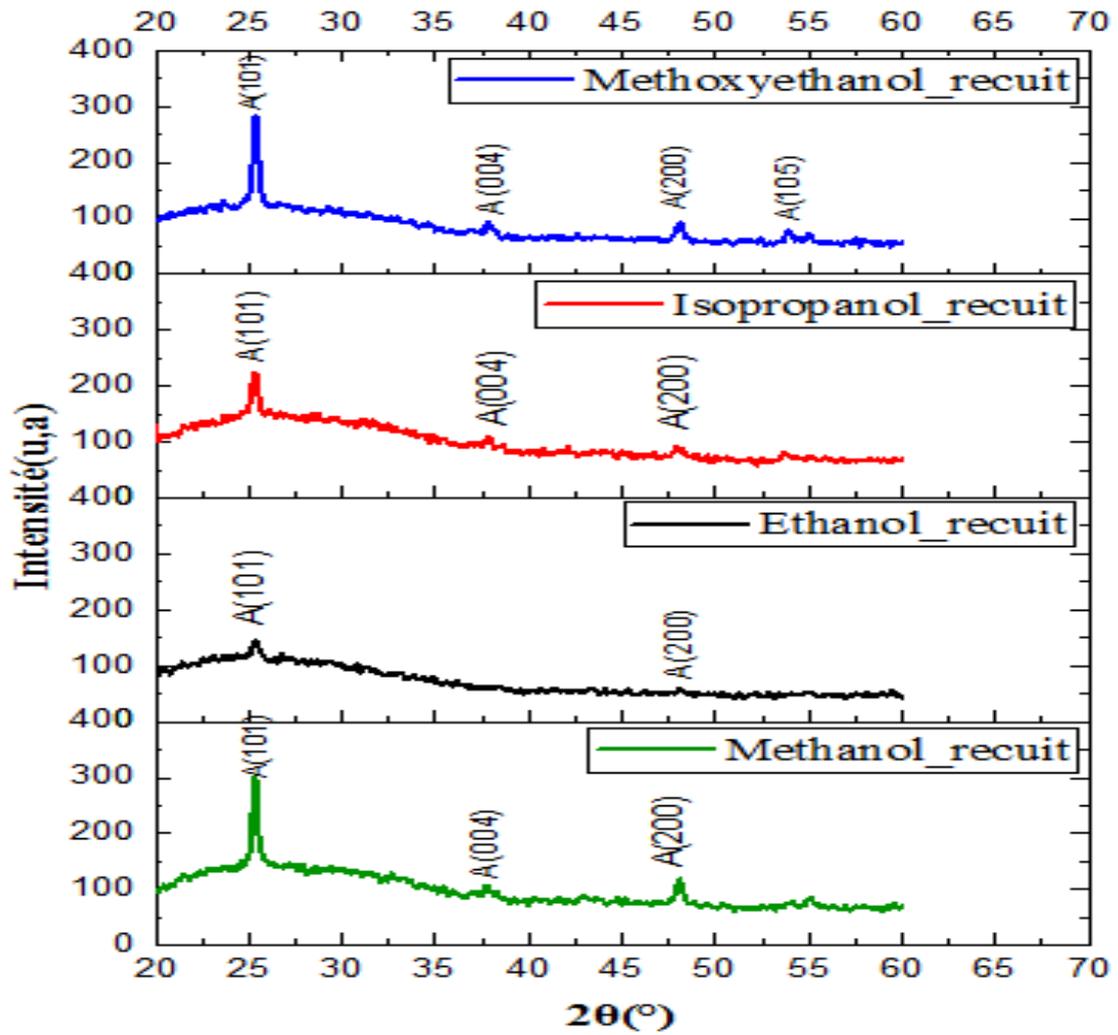


Figure III.14: Les spectres de diffraction de rayons X de TiO_2 après le recuit.

III.8.1.3 Taille des grains

Les tailles des cristallites sont calculées à partir de la formule de Debye-Scherrer (Equation III.1) en utilisant la largeur à mi-hauteur de pic (101). Les résultats sont représentés dans le tableau (III.5).

Tableau III.5: La taille des grains en fonction des différents solvants.

Différents Solvants	La taille des grains D (nm)	
	Avant le recuit	Après le recuit
Methanol	59.09	34.47
Isopropanol	28.26	25.85
Ethanol	28.27	14.13
Methoxyethanol	14.13	34.47

➤ **Avant le recuit :**

Les résultats de la variation de la taille des grains en fonction du solvant sont représentés sur la figure (III.15) et le tableau (III.5). Il est clair que le solvant a une grande influence sur la taille des grains de TiO_2 . En utilisant le méthanol comme solvant, on a trouvé la valeur maximale (59 nm) de la taille des grains, mais pour le cas de methoxyethanol la taille des grains a été réduite à une valeur minimale (14 nm). On peut expliquer cette variation comme suite :

Le méthanol se caractérise par une température de fusion très basse et donc la procédure de nucléation est améliorée permettant la formation de grandes cristallites. Par contre, la methoxyethanol a un point de fusion élevé et donc une nucléation très faible qui empêche la procédure de coalescence des nucleus, et finalement la taille des grains est très petite [18].

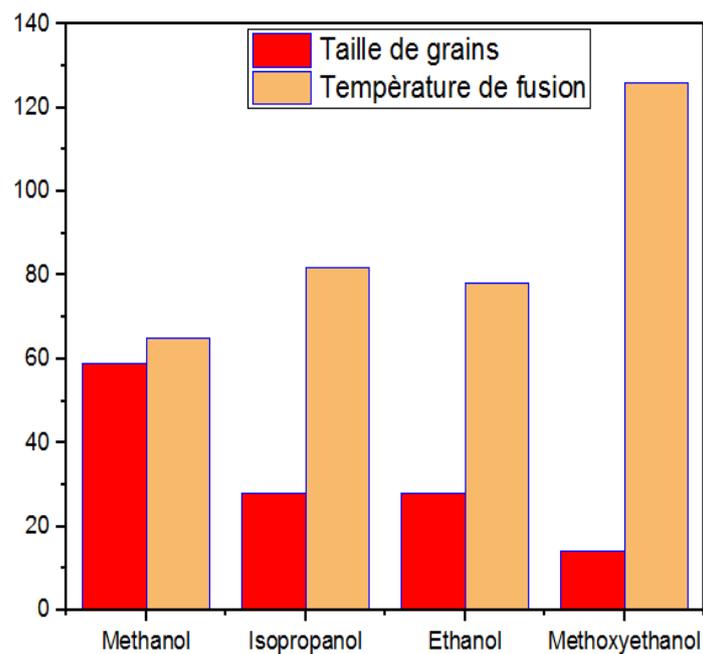


Figure III.15: Variation de la taille des grains en fonction du solvant.

➤ **Après le recuit :**

La figure (III.16) et le tableau (III.5) montrent la variation de la taille des grains de nos couches après le recuit. La taille des grains augmente dans le cas de methoxyethanol due à la recristallisation de la quantité de la matière qui n'était pas encore cristallisée avant

le recuit [13]: la présence d'un autre pic (105) confirme cette explication (à cause de la température de fusion élevée). Pour les autres solvants la variation presque négligeable due à la faible température de fusion.

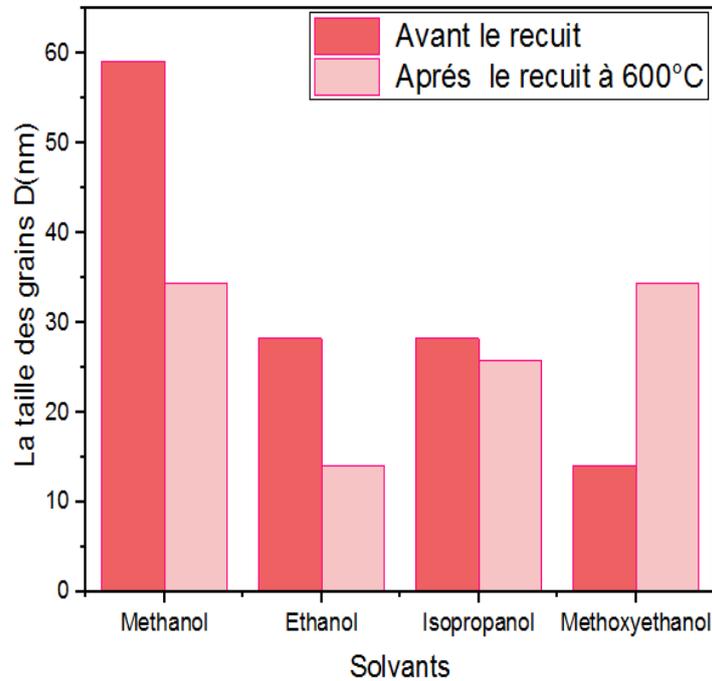


Figure III.16: Variation de la taille des grains en fonction du solvant.

III.8.1.4 La déformation ϵ

Par l'exploitation de la relation qui a été mentionné dans la partie (III.2), on a calculé la déformation de nos couches minces de TiO_2 (Avant et Après le recuit), Les résultats sont présentés dans le tableau (III.6):

Tableau III.6: Variations de la déformation en fonction du solvant.

Différents Solvants	La déformation ϵ (10^{-4})	
	Avant le recuit	Après le recuit
Methanol	5.86	10.05
Isopropanol	12.26	13.41
Ethanol	12.26	24.52
Methoxyethanol	24.52	10.05

➤ **Avant le recuit :**

La figure (III.17) présente la variation de la déformation de nos couches en fonction du solvant. On peut voir que le film mince déposés par le solvant Methoxyethanol se caractérise par une grande déformation par rapport aux autres films. Cette augmentation peut être due au faible degré de cristallinité de ce film [18].

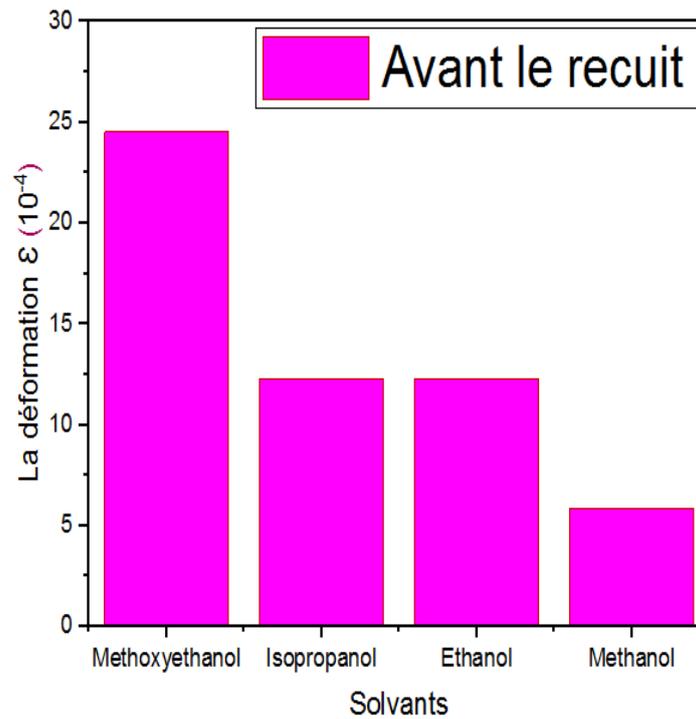


Figure III.17: variations de la déformation en fonction du solvant.

➤ **Après le recuit :**

La figure (III.18) présente la variation de la déformation de nos couches après le recuit. C'est clair que le traitement thermique affecte la déformation de nos films. Après le recuit, le film mince déposés par le solvant Methoxyethanol se caractérise par une petite déformation par rapport aux autres films. Cette réduction de la déformation peut être due à la procédure de la recristallisation des cristallites de TiO_2 .

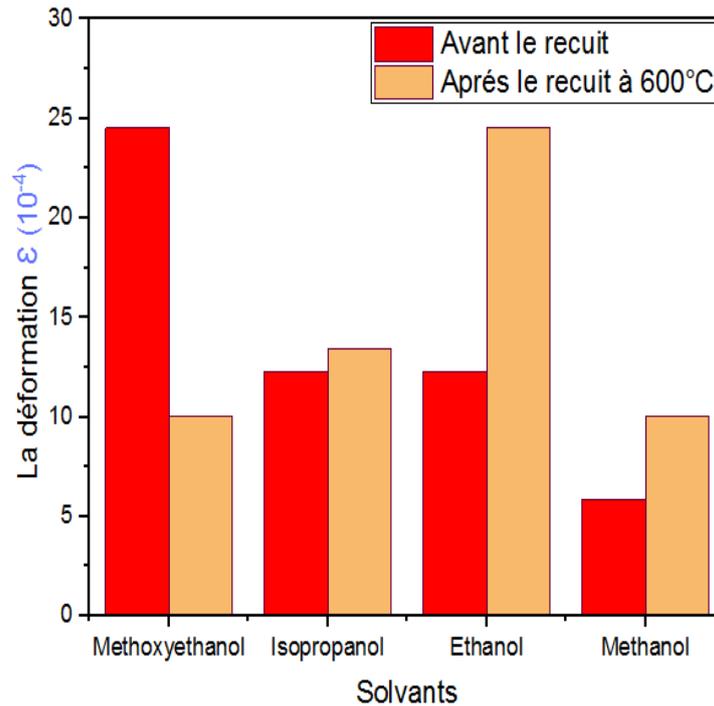


Figure III.18: Variations de la déformation en fonction du solvant avant et après le recuit.

III.8.2 Caractérisation optique

III.8.2.1 Spectres de transmittance

La caractérisation optique de nos films minces de TiO_2 a été faite par la spectroscopie UV-visible à l'aide de spectrophotomètre JASCO.

➤ Avant et après le recuit :

Sur la figure (III.19) nous avons rapporté les spectres de transmittance de nos films avant et après le recuit. Il est évident que le film déposé par le solvant isopropanol a une haute transmittance ~95 %. Cette transmittance élevée de ce film peut être due à l'augmentation de la concentration d'oxygène dans la structure de film. Mais pour le cas d'éthanol, la transmittance de film est faible bien que ce film se caractérise par une forte concentration d'oxygène et une faible épaisseur. On peut interpréter cette réduction par l'augmentation de la rugosité de ce film ; dans le spectre de transmittance, on peut voir que les franges d'interférence ont presque disparu, ce qui indique que la rugosité de la surface est très élevée [5]. On note également une diminution de la transmittance pour les films élaborés par le méthanol et methoxyethanol. Cette réduction peut être attribuée au manque d'oxygène dans la structure de ces films [19].

Concernant la transmittance après le recuit, on peut voir que la transmittance des films augmente. Cette augmentation est due à la diminution de l'épaisseur de nos films après le recuit [20].

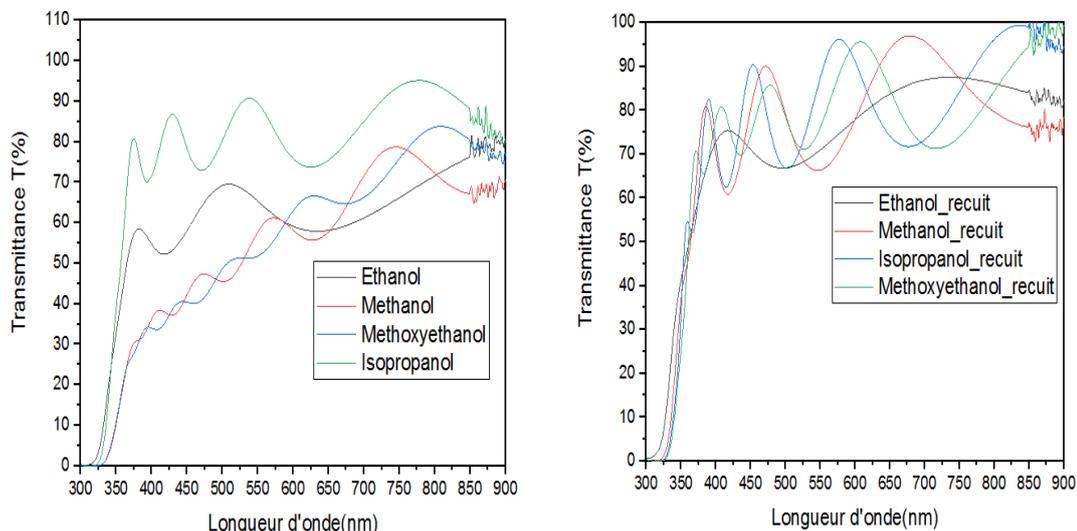


Figure III.19: Variation de la transmittance des films avant et après le recuit pour les différents solvants.

III.8.2.2 L'énergie de gap

En utilisant les spectres de transmittance, on a déduit les gaps optiques directs et indirects de nos films (la méthode de calcul est motionnée dans la partie (III.6)).

Tableau III.7: Variation du gap optique (E_g) direct et indirect en fonction du solvant avant et après le recuit.

Différents Solvants	L'énergie de gap direct (eV)		L'énergie de gap indirect (eV)	
	Avant le recuit	Après le recuit	Avant le recuit	Après le recuit
Ethanol	3.75	3.75	3.37	3.32
Isopropanol	3.74	3.73	3.44	3.43
Methoxyethanol	3.69	3.71	3.26	3.40
Methanol	3.68	3.74	3.24	3.37

➤ **Avant et après le recuit :**

La figure (III.20) montre que l'énergie de gap directe avant et après le recuit pour les différents solvants est presque constante, ça signifie que l'énergie du gap ne dépend pas du solvant utilisé et/ou le traitement thermique. Selon la littérature, la variation de l'énergie de gap de TiO₂ est généralement légère [1].

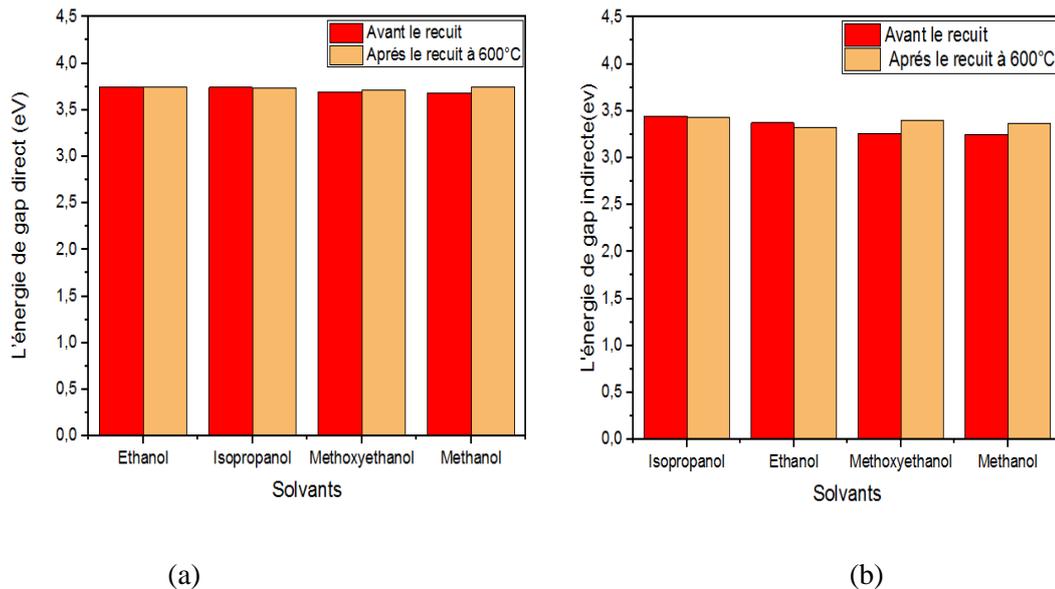


Figure III.20: Variations de la l'énergie de gap E_g (a) directe et (b) indirect avant et après le recuit.

III.8.2.3 L'énergie d'Urbach

Les valeurs du désordre (E_{00}) sont illustrées dans le tableau III.8.

Tableau III.8: Variation du l'énergie d'Urbach en fonction du solvant avant et après le recuit.

Différents Solvants	L'énergie d'Urbach (eV)	
	Avant le recuit	Après le recuit
Methanol	0.24	0.17
Ethanol	0.23	0.20
Methoxyethanol	0.23	0.16
Isopropanol	0.16	0.16

➤ **Avant le recuit :**

La figure (III.21) montre qu'il y a une augmentation de l'énergie d'Urbach (désordre) pour les films déposés par l'éthanol, méthanol et methoxyethanol. Cette augmentation est logique pour le cas des films déposés par l'éthanol et le methoxyethanol en raison du faible degré de cristallinité de ces films [21]. Mais pour le cas de film déposé par le méthanol, cette augmentation est inattendu due à la valeur maximale (59 nm) de la taille des grains de ce film. On peut interpréter l'augmentation du désordre par l'épaisseur élevée (783nm) de ce film ou l'augmentation de la vitesse de nucléation due à la faible température de fusion du méthanol.

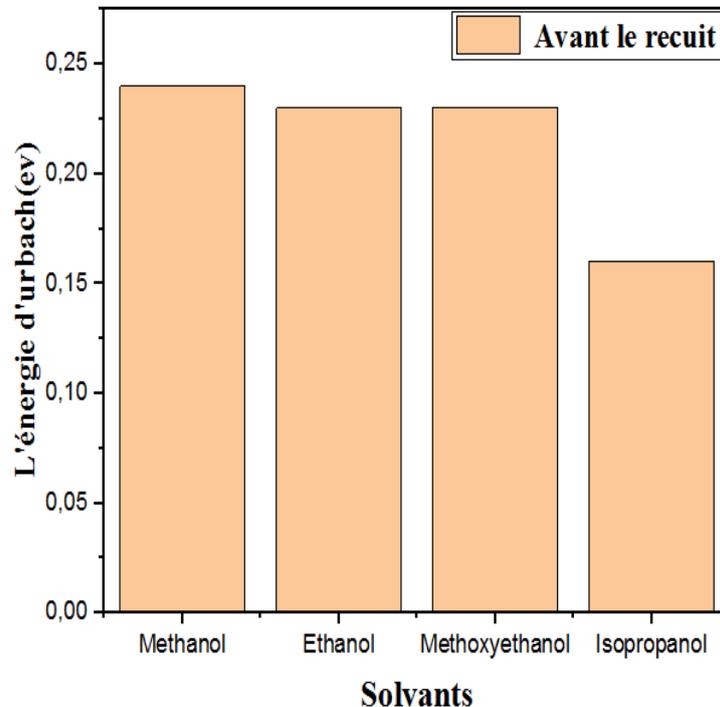


Figure III.21: Variations de la l'énergie d'Urbach (E_u) avant le recuit.

➤ **Après le recuit :**

D'après la figure (III.22), on note que l'énergie d'Urbach diminue pour tous les films après le recuit. Cette réduction du désordre peut être attribut à la diminution de l'épaisseur de nos films après le traitement thermique.

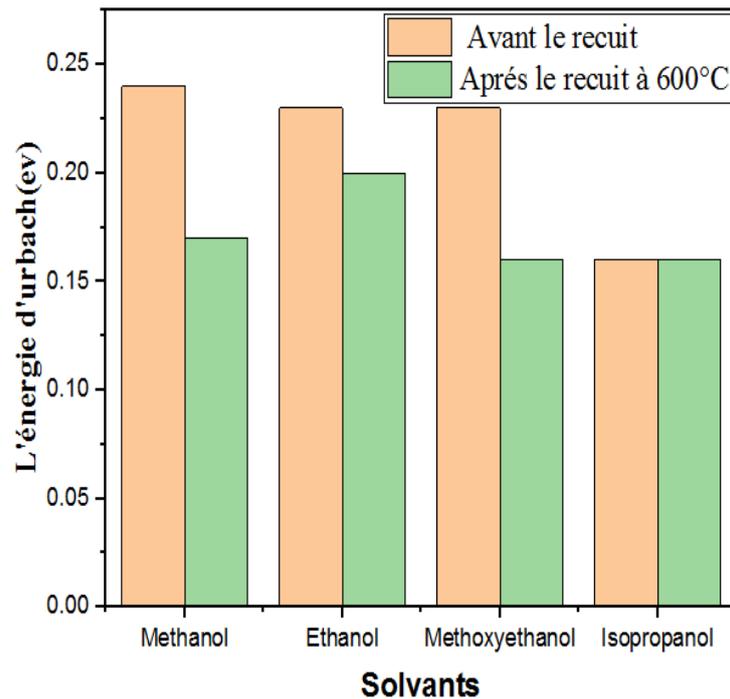


Figure III.22: Variations de la l'énergie d'Urbach (E_U) avant et après le recuit.

III.8.3 Caractérisation morphologique

A partir du microscope électronique à balayage, on obtient la morphologie des films minces des solvants différents avant et après le recuit à 600°C figure (III.23), figure (III.24).

C'est clair que la morphologie des couches non recuites ne change pas de manière significative après le traitement thermique à 600°C avec seulement une légère augmentation de la dimension particulaire. Aussi, on peut voir que nos couches (avant et après le recuit) comprennent des agrégats avec des dimensions entre 5 et 10 μm . Ces agrégats sont des agglomérations de particules très fines et leur distribution de taille est non uniforme. L'agglomération de particules peut être due au processus de recouvrement préférentiel des gouttelettes. Ce processus induit particulièrement l'agglomération des particules quand les gouttelettes entrantes sont petites (température de dépôt élevée (450°C)).

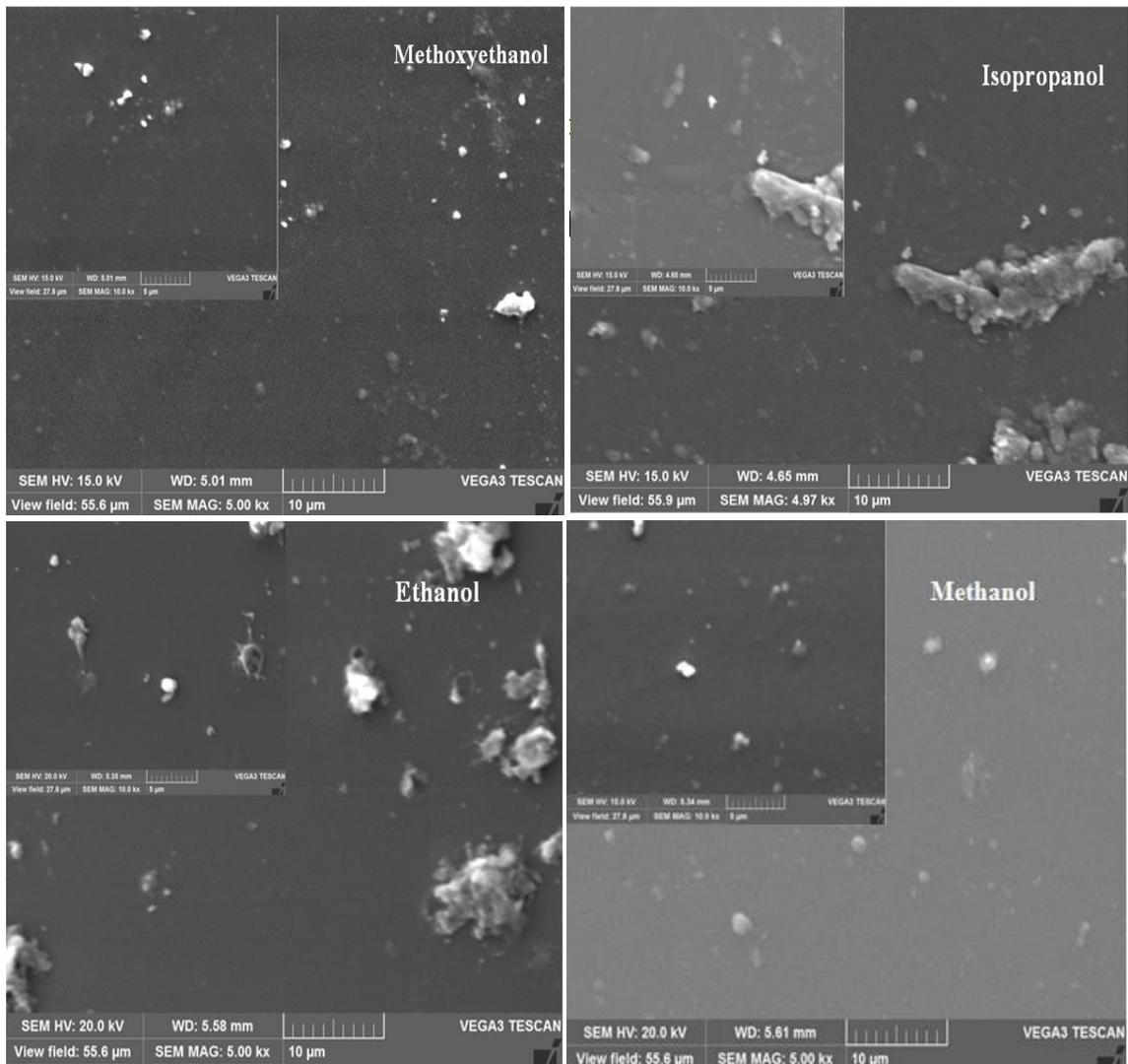


Figure III.23: Images MEB du film mince de TiO_2 élaboré à solvants.

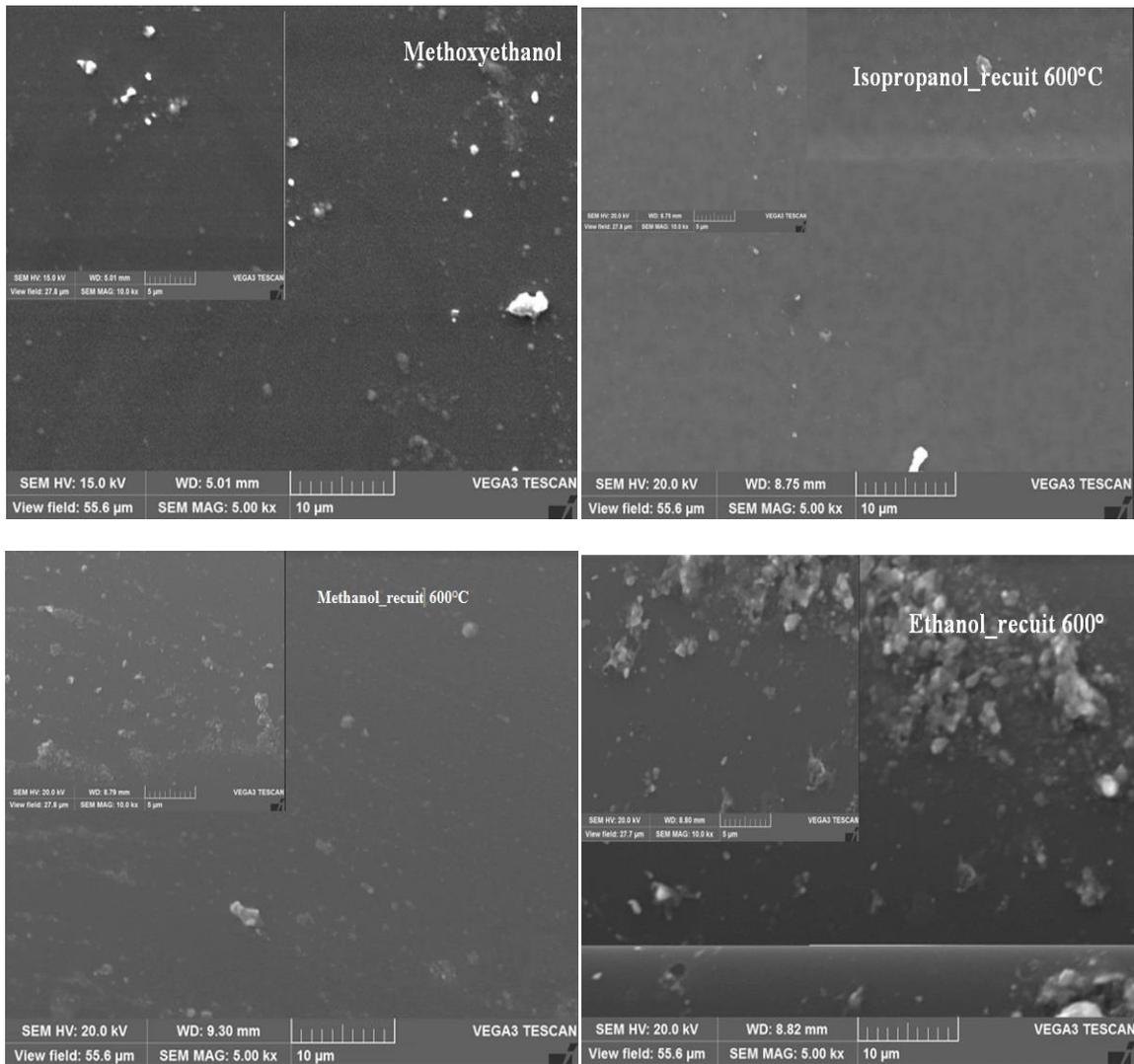


Figure III.24: Image MEB de film mince de TiO_2 des solvants différents élaboré après le recuit.

III.8.3.1 Caractérisation par spectroscopie en dispersion (EDS)

Pour confirmer la composition des couches, l'analyse par Dispersion d'Énergie de rayons X a été employée figure (III.25).

Les pics associés aux éléments Ti et O sont bien présents. Les autres pics associés aux éléments correspondent au support utilisé.

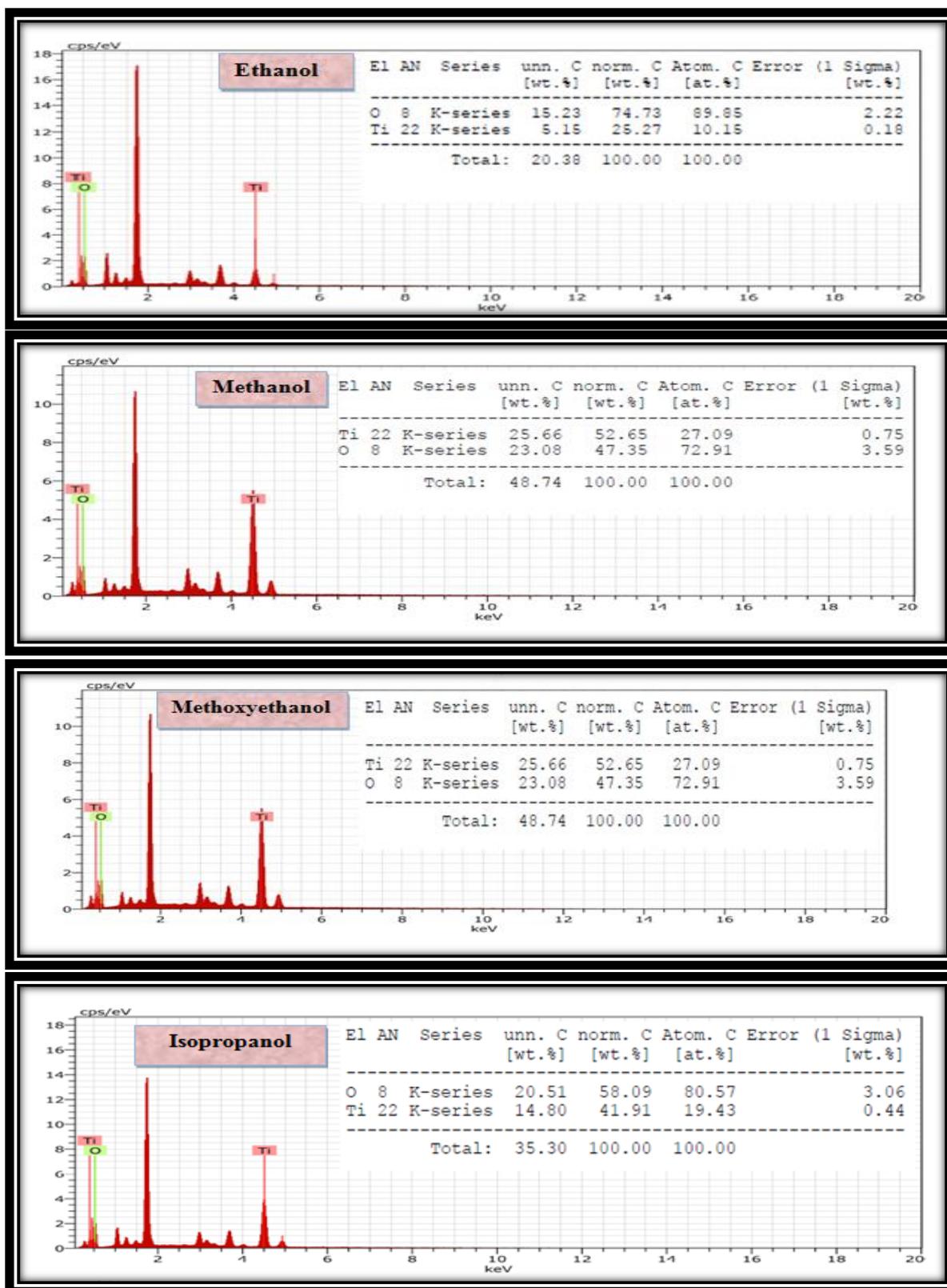


Figure III.25: Analyse d'EDS de films de TiO₂ déposés à 450°C pour différents solvants.

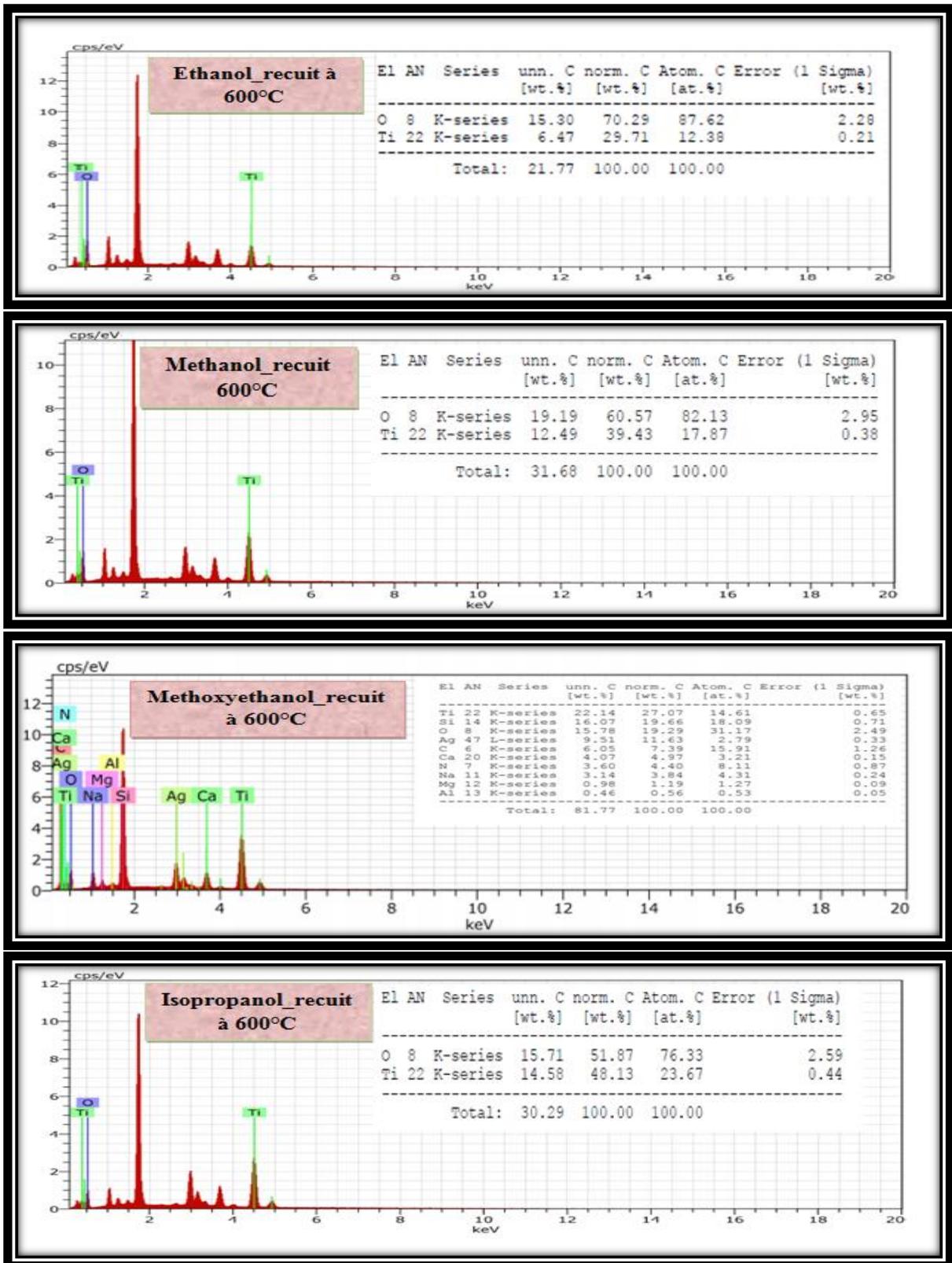


Figure III.26: Analyse d'EDS de films de TiO₂ déposés à 600°C pour différents solvants.

III.8.4 Caractérisation électrique

Par l'exploitation de la relation qui a été mentionné (III.12), on a calculé la conductivité électriques de nos couches minces de TiO₂ avant et après le recuit par la méthode des quatre points. Les résultats sont représentés dans le tableau (III.9).

Tableau III.9: Les variations de la conductivité électrique avec de changements différents solvants.

Différents Solvants	Conductivités électrique σ ($\Omega.cm$) ⁻¹	
	Avant le recuit	Après le recuit
Methanol	5.68*10 ³	6.85*10 ²
Isopropanol	8.06*10 ³	4.27*10 ³
Ethanol	5.78*10 ³	7.30*10 ³
Methoxyethanol	8.55*10 ³	8.40*10 ²

D'après la figure (III.27), on note que les films déposés par le Methoxyethanol et l'isopropanol ont une grande conductivité électrique par rapport aux autres films. Cette augmentation dans la conductivité pour le cas des films déposés par le Methoxyethanol se base sur le manque d'oxygène dans la structure de ce film ; le manque d'oxygène dans la structure du film libère des électrons, et donc la conductivité s'augmente [22]. Mais pour le cas des films déposés par l'isopropanol, cette augmentation est due à la diminution de la rugosité; il est évident que la surface lisse empêche au bien réduire la dispersion des électrons au niveau de la surface d'un semi-conducteur [23].

On note également une réduction de la conductivité pour les films élaborés par l'éthanol. Cette réduction est due à l'augmentation de la concentration d'oxygène dans la structure de ce film.

Concernant la conductivité de nos films après le recuit, on peut voir que cette dernière démontre.

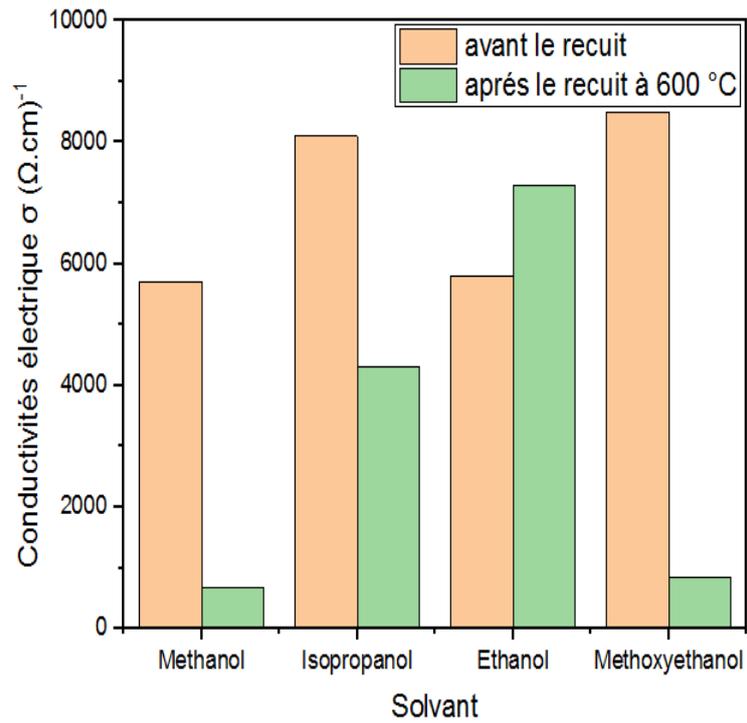
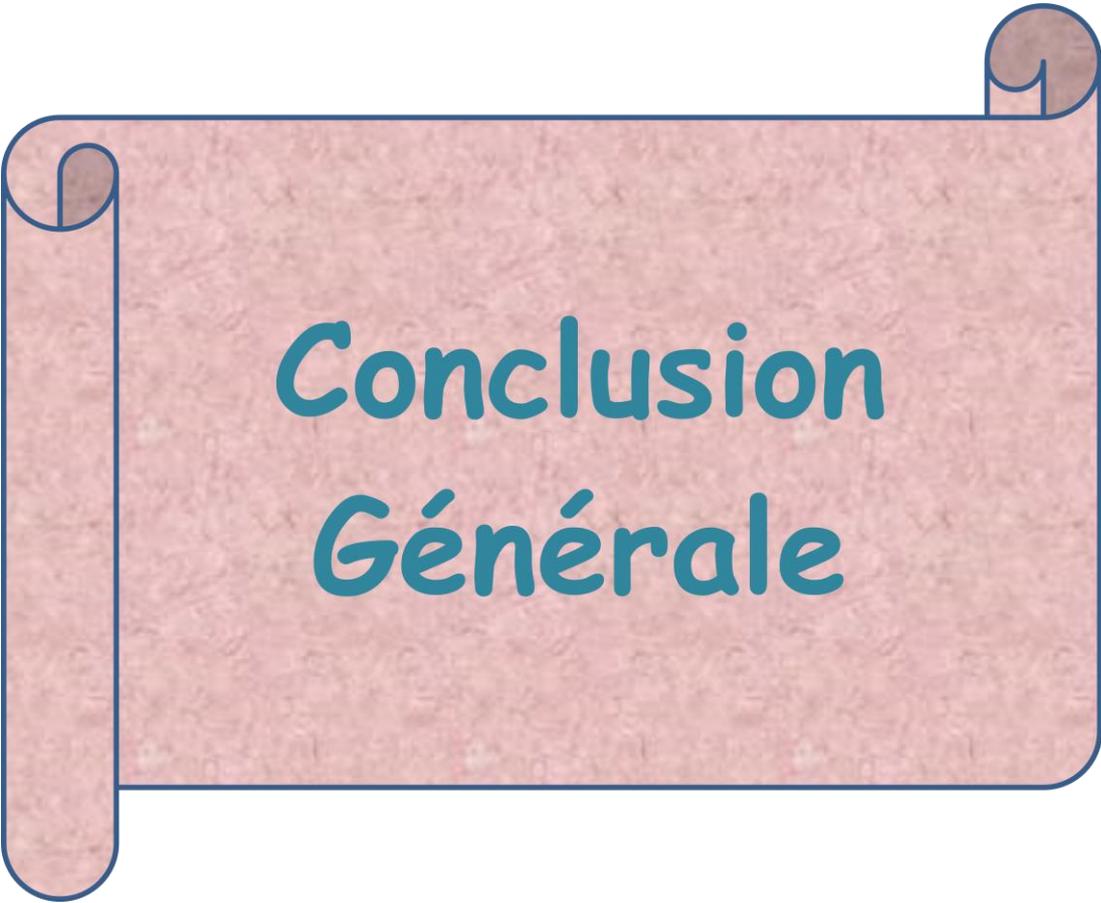


Figure III.27: Variations de Conductivités électrique en fonction des différents solvants avant et après le recuit.



**Conclusion
Générale**

Des couches minces de TiO_2 ont été déposées à 450°C en utilisant la technique simple et efficace de Spray ultrasonique. Dans ce travail, on a vérifié l'impact de deux facteurs très importants sur les propriétés structurales, optiques et morphologiques et électrique des couches minces de dioxyde de titane. Ces facteurs sont le type du solvant et le traitement thermique (recuit à 600°C).

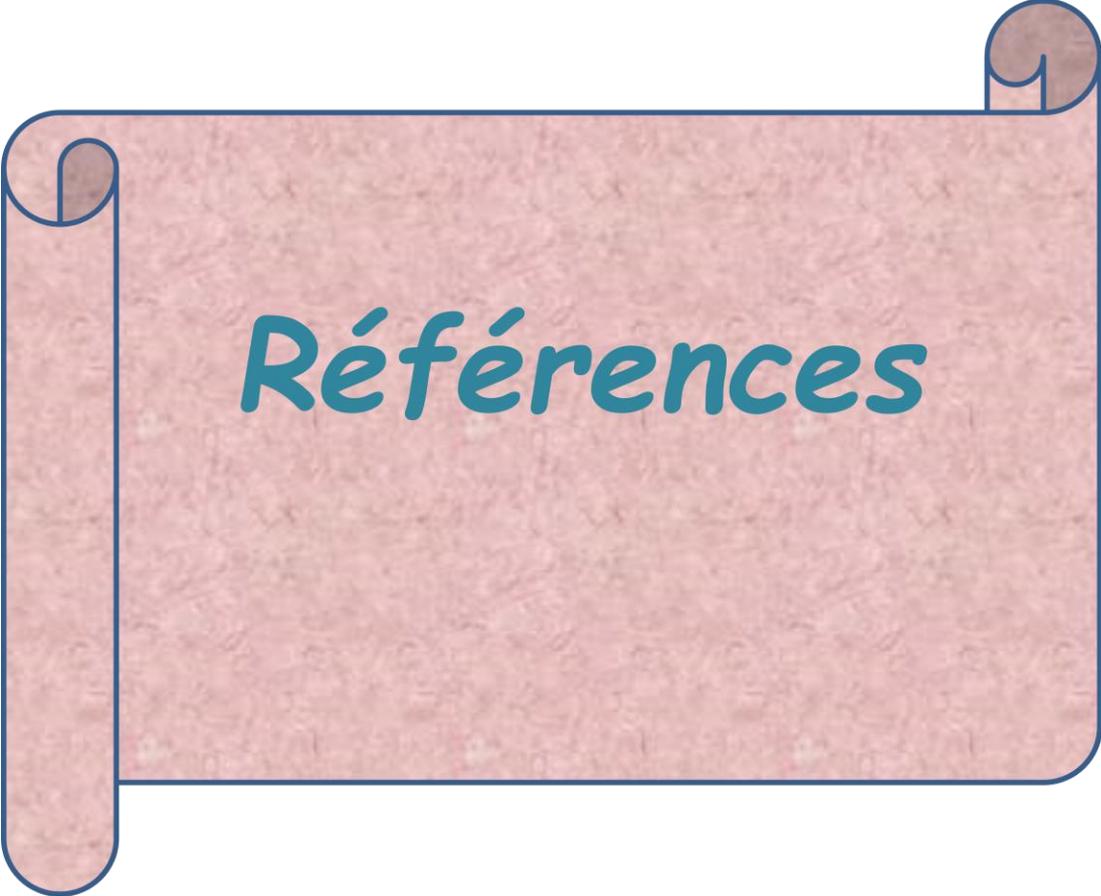
Pour réaliser cet objectif, on a utilisé le Methanol, Methoxyethanol, Isopropanol et l'Ethanol comme solvants.

Les résultats obtenus ont montré que :

- l'épaisseur des films augmente pour le cas de Méthoxyethanol (802 nm) et une valeur minimal pour le cas d'éthanol (396nm).
- l'épaisseur de nos couches diminue après le recuit.
- La caractérisation structurale par DRX montre que :
 - ✓ La structure cristalline de nos films est tétragonale de paramètres de maille : $a = 3.782 \text{ \AA}$ et $c = 9.430 \text{ \AA}$.
 - ✓ l'orientation préférentiellement de croissance des cristallites de TiO_2 ne change pas avec le changement du solvant utilisé. ce plan est (101).
 - ✓ l'intensité des pics de diffraction des rayons X dans le cas de méthanol est très grande indiquant un degré élevé de cristallinité, mais pour le cas de Méthoxyethanol l'intensité des pics devient très faible et plus large, ce qui traduit une faible cristallisation et une dégradation de la taille des grains. Mais après le traitement thermique, on a trouvé une augmentation appréciable de l'intensité des pics et la présence d'un autre pic supplémentaire (105) indiquant un degré élevé de cristallinité des films déposés par le Méthoxyethanol.
 - ✓ les films déposés par le solvant Methoxyethanol se caractérise par une grande déformation par rapport aux autres films. mais près le recuit, ces films se caractérisent par une petite déformation par rapport aux autres films.
- La caractérisation optique par spectroscopie UV-Visible montre que :
 - ✓ La valeur maximale de transmittance est 95%.
 - ✓ La transmittance de nos films augmente après le recuit
 - ✓ L'énergie de gap direct et indirect ne varie pas en fonction du solvant utilisé avant et après le recuit.
 - ✓ L'énergie d'Urbach de nos films diminué après le recuit.
- La caractérisation morphologiques par MEB montre que :

Conclusion générale

- ✓ la morphologie des couches non recuites ne change pas de manière significative après le traitement thermique à 600°C avec seulement une légère augmentation de la dimension particulaire.
- ✓ A partir des spectres d'EDS, les pics associés aux éléments Ti et O sont bien présents.
- La caractérisation électrique par quatre pointes montre que :
 - ✓ Les valeurs de la conductivité des films minces qui sont élaborés avant et après le recuit de l'ordre 10^2 et 10^3 ($\Omega\cdot\text{cm}$)⁻¹.



Références

Référence de introduction générale

[1] F.Zeribi, « Elaboration et caractérisation des couches minces doxyde de titane (TiO₂) à différentes nombres des couches par voie sol-gel (spin coating) », Mémoire de master, Université mohamed khider de biskra, (2018).

[2] K.Lemounes, « Caractérisation des couche minces d'oxyde de titane (TiO₂) élaborées par voie sol-gel (spin coating) : l'effet des différents catalyseures », Mémoire de master , Université mohamed khider de biskra, (2018).

- [1] F.Ynineb, « Contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes transparents conducteurs (TCO) », Mémoire de magister en physique, Université de mentouri constantine, (2010).
- [2] K.Djebbar et K.Zerroug, « Elaboration par bain chimique et étude des couches minces de sulfure cadmium (CdS) et sulfure de cuivre (CuS) », Mémoire de master, Université larbi ben m'hidi oum el bouaghi, (2017).
- [3] A.Aounali, « L'effet des substrats sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'indium (In_2O_3) élaborées par spray ultrasonique », Mémoire de master, Université mohamed khider biskra , (2017).
- [4] R.Azizi, « L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'indium (In_2O_3) déposées par spray ultrasonique », Mémoire de master, Université mohamed khider biskra, (2013).
- [5] W.belouadah et A.bradcha, « Étude des propriétés des couches minces à base de ZnO par évaporation », Mémoire de master, Université mohamed boudiaf M'sila, (2018).
- [6] O. Benkhetta, « Effet de la concentration de la solution sur les propriétés des couches minces de dioxyde de titane déposées par spray pyrolyse ultrasonique », Mémoire de master en physique, Université mohamed khider de biskra, (2019).
- [7] K.Mehenni et I.Aleiat, « l'effet de la température et de l'épaisseur sur les propriétés des couches de TiO_2 déposées par sol-gel (dip-coating) », mémoire de master, université mohamed khider –biskra, (2020)
- [8] W.Aouina, « Étude des propriétés structurales optiques et électriques des oxydes transparents conducteurs nanostructurés de ZnO dopé Al », Mémoire de master, Université mohamed boudiaf-M'sila, (2014).
- [9] S.Mahmoudi, « Étude des nanoparticules de dioxyde de titane élaborées par voies chimiques », Thèse de doctorat, Université constantine 1, (2014).
- [10] S.Kebaili, « Effet de dopage à l'erbium sur les propriétés physique et photocatalytique de couches minces de TiO_2 », Mémoire de master, Université m'hamed bougara-boumerdes, (2017).

- [11] K.Laidi, « Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques et optiques du dioxyde de titane TiO_2 dopé Fe, Au », Mémoire de master, Université boubakra belkaid – tlemcen, (2019).
- [12] K.Madouï, « Etude des propriétés photophysiques de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ en présence d'un colorant et son application », Thèse de doctorat, Université ferhat abbas – sétif, (2019).
- [13] A.Boureghdad et Y.Relid, « Etude du comportement des matériaux inorganiques à base d'oxyde de titane dans la dégradation de quelques substances pharmaceutiques récalcitrantes », Memoire de master, Université de blida, (2018).
- [14] M.Charif benachour, « Elaboration et caractérisation des couche minces de TiO_2 dopées à l'erbium, à différentes températures et épaisseurs », Mémoire de magistar, Université mentouri-constantine, (2011).
- [15] S.Gazaout et S.Djebabra, « Etude photocatalytique des poudres nanométriques de TiO_2 pure et dopées préparées par sol-gel », Mémoire de master, Université larbi ben mhidi oum el bouaghi, (2018).
- [16] H.Meddas, « Effet du dopage par l'azote sur les propriétés des films minces de dioxyde de titane préparés par procédé sol gel (spin coating) », Mémoire de master, Université mohamed khider de biskra, (2020)
- [17] F.Mecheri, « Préparation et caractérisation des nano-cristallites de TiO_2 effets des condition préparatoires », Mémoire de master, Université kasdi merbah ouargla, (2014)
- [18] F.Zeribi, « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de titane (TiO_2) à différentes nombres des couches par voie sol-gel (spin coating) », Mémoire de master, Université mohamed khider de biskra, (2018).
- [19] T. Beuvier, « Des nano titanates de sodium aux dioxydes de titane : électrode négative à base de $\text{TiO}_2(\text{B})$ nanométrique pour accumulateur lithium-ion », thèse de doctorat, université de nantes.UFRsciences et techniques, (2009).
- [20] H.Fraoucene, effet de la température (traitement thermique) sur les propriétés optoélectronique et structurales de TiO_2 nanotube, Mémoire de magister, Université mouloud mammeri de Tizi-Ouzou, (2014).

[21] K.Lemounes, « Caractérisation des couche minces d'oxyde de titane (TiO₂) élaborées par voie sol-gel (spin coating): l'effet des différents catalyseurs », Mémoire de master, Université mohamed khider de biskra, (2018).

[22] N.Madhi, « L'effet des températures du traitement thermique sur les caractéristiques des couches minces TiO₂ super-hydrophilique élaboré par voie sol gel (dip coating) », Mémoire de master, Université mohamed khider de biskra, (2019)

[23] N.Hamidi, « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de titane dopé Sn », Mémoire de master, Université mohamed seddik ben yahia- jijel, (2019).

[24] R.Azouani, « Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytique actifs sous rayonnement visible, Thèse de doctorat, Université paris 13, (2009).

- [1] L. Mechi, Microdispositifs en couches minces d'oxydes supraconducteurs ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$) et manganites ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$), Diplôme d'Habilitation à diriger des recherches, Université de Caen, (2007).
- [2] K. Lemounes, Caractérisation des couches minces d'oxyde de titane élaborées par voie sol-gel (spin coating) : L'effet des différents catalyseurs, Mémoire de master en physique, Université Mohamed Khider Biskra, (2017).
- [3] R. Messemeche, Caractérisation des couches minces d'oxyde de titane (TiO_2) obtenue par sol-gel (spin-coating): L'effet de la concentration de la solution, Mémoire de master en physique, Université Mohamed Khider Biskra, (2015).
- [4] A. Lakhdar Toumi, Elaboration et caractérisation des couches minces originales pour l'application aux cellules solaires, Mémoire de magister en physique, Université d'Oran Es-Senia Faculté des sciences, (2008).
- [5] S. Boulmelh, Élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse, Diplôme de magister en électronique, Université de frères mentouri Constantine, (2015).
- [6] L. Filipovic et al, Engineering letters, (2013), 4-21.
- [7] O. Benkhetta, Effet de la concentration de la solution sur les propriétés des couches minces de dioxyde de titane déposées par spray pyrolyse ultrasonique, Mémoire de master en physique, Université Mohamed Khider de Biskra, (2019).
- [8] N. V. Avseenko, T. Y. Morozova and F. I. Ataullakhanov, Immobilization of proteins in immunochemical microarrays fabricated by electrospray deposition, Analytical chemistry, 73, 6047-6052, (2001).
- [9] H. J. Mathieu, E. Bergmann et R. Gras, Analyse et technologie des surfaces: couches minces et tribologie, (2003).
- [10] D. Poelman, and P. F. Smet, Methods for the determination of the optical constants of thin films from single transmission measurements: a critical review, Journal of applied physics, 36, (2003), 1850-1857.
- [11] C. M. Ghimbeu, Préparation et caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques semi-conducteurs pour la détection de gaz polluants atmosphériques, Thèse doctorat, Université Paul Verlaine de Metz, (2007).
- [12] H. Mathieu et H. Fanet, Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques, (2009).
- [13] J. C. Viguié, and J. Spitz, Chemical vapor deposition at low temperatures, Journal of the electrochemical society, 122, number 4, (1975), 585-588.

- [14] Y.Benkhetta, L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray ultrasonique, Mémoire de master en physique, Université med khider biskra, (2012).
- [15] A. Hafdallah, F. Yanineb, M. S. Aida, N. Attaf, Journal of alloys and compounds, 509, 26, (2011), 7267-7270.
- [16] S.Berrouis et D.Bensefira, Elaboration et caractérisation de couche mince NiO:Co, Mémoire de master en physique, Université med khider biskra, (2019).
- [17] M.Khechba, Elaboration et étude des couches minces d'oxyde d'étain, Doctorat en sciences en physique, Université des freres mentouri constantine 1, (2018).
- [18] K.Djebbar et K.Zerroug, Elaboration par bain chimique et etude des couches minces de sulfure cadmium (cds) et sulfure de cuivre (CuS), Mémoire de master en physique, Université larbi ben m'hidi oum el bouaghi, (2017).
- [19] A. Fouchet, Croissance et caractérisations de films minces de ZnO et ZnO dopé cobalt préparés par ablation laser pulsé, Thèse de doctorat, Université de CAEN, (2006).
- [20] A. Belaoura, Etude de l'effet du dopage par sn sur les propriétés des couches minces de ZnO, Mémoire de master, Université labri Tébessi-Tébessa, (2016).

- [1] O.Benkhetta, Effet de la concentration de la solution sur les propriétés des couches minces de dioxyde de titane déposées par spray pyrolyse ultrasonique, Mémoire de master en physique, Université mohamed khider de biskra, (2019).
- [2] A. Arunachalam, S. Dhanapandian, C. Manoharan, R. Sridhar, *spectrochimica acta part A: Molecular and biomolecular spectroscopy*, 149, (2015), 904-912.
- [3] N. Manavizadeh, A. Khodayari, E. Asl Soleimani, S. Bagherzadeh, M. H. Maleki, *Iran. J. Chem. Chem. Eng. Vol. 28, No. 2 (2009)* 57-61
- [4] I. Joseph Panneer doss, S. Johnson Jeyakumar, M. Jothibas. *Research Inventy: International Journal of Engineering and science* 4, 11, (2014), 15-20.
- [5] A. Derbali, H. Saidi, A. Attaf, Solution flow rate influence on ZnS thin films properties grown by ultrasonic spray for optoelectronic application, *J.Semicond*, (2018), 39, Article number: 093001.
- [6] R. Messemche, Elaboration and characterization of undoped and doped titanium dioxide thin layers by sol gel (spin coating) for photocatalytic applications, Doctorate, University Mohamed khider of biskra, (2020).
- [7] Yahia Anouar, « L'effet de la concentration de la solution sur les propriétés des couches minces de ZnO élaborées par la méthode sol gel (spin coating) », Mémoire de master, Université de biskra, (2015).
- [8] K. Lemounes, «Caractérisation des couches minces d'oxyde de titane(TiO_2) élaborées par voie Sol-Gel (spin coating) : L'effet des différents catalyseurs.», Mémoire de master, Université de biskra, (2018).
- [9] G. Kim, J. Bang, Y. Kim, S. K. Rout. S. I. Woo, *J. Appl. Phys*, 97, (2009), 821–828.
- [10] H. Ennaceri, M. Boujnah, A. Taleb, A. Khaldoun, R. Saez-Araoz, A. Ennaoui, A. ElKenz, A. Ben youssef, *International Journal of Hydrogen Energy* (2017) 1 -14.
- [11] Y. BENKHETTA, Elaboration and characterization of thin layers of zinc oxide (ZnO) deposited by ultrasonic spray for photovoltaic and optoelectronic applications, Thesis doctorate, 2019.
- [12] M. Dahnoun, A. Attaf, H. Saidi, A. Yahia, C. Khelifi, Structural, optical and electrical properties of zinc oxide thin films deposited by sol-gel spin coating technique, *Optik* 134, (2017) 53–59.
- [13] McCarthy, G. Welton, *J. Powder Diffraction*, 4, (1989), 156.

- [14] Hassiba Moualkia, «Elaboration et caractérisation de couches minces de sulfure de cadmium (CdS)», thèse de doctorat, Université de constantine, (2010).
- [15] kiyotaka wasa, makoto kitabatake and hideaki adachi ,thin film materials technology. sputtering of compound materials. william andrew, united states, (2004), p:18.
- [16] D.R. Gaskell, Introduction to the Thermodynamics of materials, 4th Edition, Taylor and Francis, London, (2009), p:429
- [17] R.Messemeche, H.Saidi, A.Attaf, Y.Benkhetta, S.Chala, R.Nouadji, R.Azizi, Elaboration and characterization of nano-crystalline layers of transparent titanium dioxide (Anatase-TiO₂) deposited by a sol-gel (spin coating) process, Journal de surfaces and interfaces 19, (2020) 100482.
- [18] A.Bouhdjer, H.Saidi, A. Attaf et al, Structural, morphological, optical, and electrical properties of In₂O₃ nanostructured thin films, Optik 127, (2016), 7319–7325.
- [19] W.F.Wu, B.S. Chiou, Thin Solid Films, 247, (1994), 201.
- [20] Y. Benkhetta, A. Attaf, H. Saidi, A. Bouhdjar, H. Bendjedidi, I.B. Kherkhachi, M. Nouadji, N.Lehraki, Optik 127, (2016), 3005–3008.
- [21] Aida M S, A.Attaf, Benkedir M L, The optical properties of sputtered amorphous silicon nitride films: effect of RF power, Phil Mag B, (1996), 73: 339.
- [22] A. Attaf, A. Bouhdjer H. Saidi, M.S. Aida, N. Attaf, H. Ezzaouia, Thin solid films, on tuning the preferential crystalline orientation of spray pyrolysis deposited indium oxide thin films, Thin solid films 625 (2017) 177–179.
- [23] A. Bouhdjer, A. Attaf, H. Saidi, H. Bendjedidi, Y. Benkhetta, and I. Bouhaf, Journal of Semiconductors, Correlation between the structural, morphological, optical, and electrical properties of In₂O₃ thin films obtained by an ultrasonic spray CVD process, Vol. 36,(2015), No.8.

L'effet des solvants sur les propriétés des couches minces du TiO₂ élaborées par spray pyrolyse ultrasonique

Résumé :

Dans ce travail nous avons élaboré des couches minces d'oxyde de titane (TiO₂) par le technique spray ultrasonique en utilisant le tétra-isopropoxide de titane comme source. L'effet des solvants et du traitement thermique sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques de ces films ont été étudiés.

Afin d'étudier les propriétés de nos films on a utilisé plusieurs techniques de caractérisations qui sont : DRX, MEB, UV-VIS et la technique de quatre pointes.

- L'analyse par diffraction des rayons X a montré que les films sont de nature polycristallines ayant une structure cristalline tétragonale avec une orientation préférentielle des grains selon le plan (101). Dans le cas des films déposés par le Methoxyethanol, l'état cristallin de ces films s'est amélioré grâce au traitement thermique.
- L'amélioration de la transmittance des films de TiO₂ était étroitement liée à la concentration d'oxygène dans la structure des films. L'énergie de gap (direct et indirect) de nos films varie entre 3,24 eV et 3,75 eV.
- L'étude morphologique montre que la surface des films et la forme des grains ne changent pas avec le changement du solvant utilisé.
- L'étude électrique de nos films par la méthode de quatre points montre que les films déposés par le Methanol ont la plus faible conductivité ($6.85 \cdot 10^2$) ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹.

Les mots clés : dioxyde de titane (TiO₂); couche mince; différents solvants; spray ultrasonique; les propriétés optiques et électriques et structural.

The effect of solvents on the properties of thin layers of TiO₂ produced by ultrasonic pyrolysis spray

Abstract:

In this work titanium oxide (TiO₂) thin films have been grown by ultrasonic spray technique using titanium tetra-isopropoxide (Ti [OCH (CH₃)₂]₄) as precursor solution. The effect of solvents and annealing temperature on the structural, morphological, optical and electrical properties of these films has been studied.

- A number of techniques, as well as X-ray diffraction (XRD), SEM, and UV-visible are used to characterize the physical properties of these films.
- X-ray diffraction analysis showed that the films are polycrystalline in nature having tétragonale crystal structure with a preferred grain orientation along the (101) plane. In the case of the films deposited by Methoxyethanol, the crystalline state of these films improved due to the annealing temperature. SEM images show that the films surface and the shape of the grains do not change with the change of the used solvent.
- The transmittance improvement of TiO₂ films was closely related to the oxygen concentration in the films structure and the optical gap (direct and indirect) is varied between 3.24eV and 3.75eV.
- The electrical characterization of our films by the four-point method shows that the films deposited by Methanol have the lowest conductivity ($6.85 \cdot 10^2$) ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹.

Key words: titanium dioxide (TiO₂); thin films; different solvents; ultrasonic spray; optical and electrical and structural properties.

تأثير المذيبات على خواص الطبقات الرقيقة من TiO_2 الناتجة عن رذاذ الانحلال الحراري بالموجات فوق الصوتية

ملخص:

في هذا العمل قمنا بتطوير شرائح رقيقة من أكسيد التيتانيوم (TiO_2) بواسطة تقنية الرش بالموجات فوق الصوتية باستخدام التيتانيوم رباعي أكسيد الأيزوبروبوكسيد كمصدر. تمت دراسة تأثير المذيبات والمعالجة الحرارية على الخصائص البنيوية والمورفولوجية والضوئية والكهربائية لهذه الأغشية.

من أجل دراسة خصائص شرائحنا، استخدمنا العديد من تقنيات التوصيف وهي: DRX و MEB و UV-VIS وتقنية النقاط الأربع.

- أظهر تحليل حيود الأشعة السينية أن الأفلام متعددة البلورات بطبيعتها ذات بنية بلورية رباعي الزوايا مع اتجاه حبيبي تفضيلي على طول المستوى (101). في حالة الأغشية المترسبة بواسطة ميثانول إيثانول ، تحسنت الحالة البلورية لهذه الأغشية بفضل المعالجة الحرارية.

- كان التحسن في نفاذية أغشية TiO_2 وثيق الصلة بتركيز الأكسجين في بنية الفيلم. تتراوح طاقة الفجوة (المباشرة وغير المباشرة) لأفلامنا بين 3.24 إلكترون فولت و 3.75 إلكترون فولت.

- أظهرت الدراسة المورفولوجية أن سطح الأغشية وشكل الحبوب لا يتغيران مع تغير المذيب المستخدم.

- تبين الدراسة الكهربائية لأفلامنا بطريقة النقاط الأربع أن الأفلام المترسبة بواسطة ميثانول لديها أقل ناقلية 6.85×10^2 (أوم.سم)⁻¹.

الكلمات المفتاحية: ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) ؛ الشرائح الرقيقة؛ مذيبات مختلفة؛ رذاذ بالموجات فوق الصوتية؛ الخصائص الضوئية والكهربائية و البنيوية.